N° d'ordre : 252

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.

A. O. 2014

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges FOURCHE

Anisotropie optique moléculaire de chaînes linéaires.

Cas des alcanes normaux et des polyoxyéthylènes.

Soutenue le 21 mars 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. ROUSSET, Membre correspondant de l'Institut, Professeur..... *Président.*

PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... } *Examinateurs*

BENOIT. Professeur ..... } *Examinateurs*

BOTHOREL, Professeur..... : ..... } *Examinateurs*

MONNERIE, Docteur ès Sciences ..... } *Examinateurs*

— 1969 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543509_0006

N° d'ordre : 252

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.

A. O. 2014

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges FOURCHE

Anisotropie optique moléculaire de chaînes linéaires.

Cas des alcanes normaux et des polyoxyéthylènes.

Soutenue le 21 mars 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. ROUSSET, Membre correspondant de l'Institut, Professeur..... *Président.*
PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur .....
BENOIT. Professeur ..... } *Examinateurs*
BOTHOREL, Professeur.....: .....
MONNERIE, Docteur ès Sciences .....

— 1969 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE

DE BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER.....	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT.....	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN.....	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs -

M. BRUS.....	Chimie
M. AVEL.....	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET.....	Physique générale
M. ROGER.....	Mécanique rationnelle
M. WEILL.....	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY.....	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL.....	Biologie animale
M. SERVANT.....	Physique
M. CALAS.....	Chimie organique
M. GAY.....	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT.....	Chimie physique
M. SCHOELLER.....	Géologie
M. DAVID	Physiologie végétale
M. COLMEZ.....	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR.....	Biologie animale
M. VIGNEAUX.....	Géologie
M. PANOUSE.....	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES.....	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON.....	Oenologie et chimie agricole
M. RISS.....	Mathématiques
M. GUIZONNIER.....	Physique
M. HAGET.....	Zoologie expérimentale

M. SEMIROT ..... Astronomie
M. CHASTEL ..... Physique nucléaire
M. HAGENMULLER ..... Chimie minérale
M. CREAC'H ..... Biologie animale
M. LOUDETTE ..... Mécanique physique
M. PATY ..... Chimie
M. BORDES ..... Préhistoire
M. SECHET ..... Botanique
M. BAGANAS ..... Mathématiques
M. VALENTIN ..... Radioélectricité
M. ENNOUCHI ..... Géologie
M. EYME ..... Botanique
M. RUAMPS ..... Physique électronique
M. FRAINNET ..... Chimie organique
M. HOARAU ..... Chimie physique
M. MARCHAND ..... Chimie
M. L'ALANDE ..... Chimie appliquée
M. GOTTIS ..... Géologie dynamique
M. LEMANCEAU ..... Chimie
M. CARDO ..... Psychophysiologie
M. ROCH ..... Physique
M. BELLON ..... Chimie (détaché à la faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE ..... Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie
M. VALADE ..... Chimie organique
M. SURDIN ..... Automatique
M. LABOUESSE ..... Biochimie
M. BLONDEL ..... Mathématiques
M. SOURISSEAU ..... Chimie
Mlle FAURE-MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN ..... Géologie
M. LOCHET ..... Physique
M. VINDT ..... Biologie végétale
M. REGNIER ..... Mathématiques
Mlle LAFFITTE ..... Physique
M. DESTRIAU ..... Chimie
M. PETIT ..... Physique corpusculaire
M. BARAUD ..... Chimie biologique
M. EMBERGER ..... Géologie
M. BOTHOREL ..... Chimie
M. CHARRU ..... Physique
M. SIMONOFF ..... Chimie Physique
M. LASCOMBE ..... Chimie
M. RIMPAULT ..... Physique théorique
M. BARETS ..... Biologie animale
M. PINEAU ..... Chimie
M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie
M. BOUSSEAU ..... Physique
M. MENNRATH ..... Physique
M. ANDRE ..... Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT ..... Chimie organique
M. MARTINET ..... Calcul infinitésimal
M. N. ..... Informatique

Maître de conférences honoraire -

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
M. RAULT	Chimie minérale
Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MOYES	Géologie
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. GARNIER	Biophysique
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. DRESS	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. DE MAHTAN	Mathématiques
M. ABGRALL	Physique théorique
M. MINNAERT	Physique théorique

Conseiller Administratif -

M. LLORENS

A MES MAITRES,

Monsieur le Professeur PACAULT, membre correspondant de l'Institut.

Monsieur le Professeur BOTHOREL.

A MES PARENTS

A MA FEMME

pour le soutien qu'elle m'a apporté

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Centre de recherches Paul Pascal du C.N.R.S. dirigé par Monsieur le Professeur PACAULT, membre correspondant de l'Institut. Qu'il me permette de lui exprimer ici mon respectueux attachement ainsi que ma profonde gratitude d'avoir bien voulu m'accueillir parmi ses chercheurs.

Je témoigne une reconnaissance particulière à Monsieur le Professeur BOTHOREL qui m'a proposé le sujet de cette thèse et dirigé dans mes recherches. L'intérêt qu'il a porté à ces études et les encouragements qu'il n'a cessé de me manifester ont joué un rôle décisif dans l'élaboration de ce travail.

Je remercie également très vivement Monsieur le Professeur ROUSSET, membre correspondant de l'Institut, d'avoir bien voulu accepter la présidence du jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur BENOIT m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma vive gratitude.

Je voudrais aussi témoigner ma très grande reconnaissance à Monsieur MONNERIE, Docteur ès Sciences, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et l'attitude toujours coopérative et attentive que j'ai trouvée auprès de lui.

J'adresse mes remerciements à Madame GORIN pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble ainsi qu'à Monsieur MARAVAL, pour l'aide décisive qu'il m'a apportée dans la programmation des résultats numériques de cette étude.

Je remercie enfin, toutes les personnes du Centre de recherches Paul Pascal qui ont participé à la réalisation matérielle de cette thèse.

ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE DE CHAINES LINEAIRES

CAS DES ALCANES NORMAUX ET DES POLYOXYETHYLENES

S O M M A I R E

-:-:-:-:-:-:-:-

Introduction

Première Partie

CALCUL DIRECT DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE :

ETUDE DES CONFORMATIONS D'ETHERS OXYDES ET DE POLYOXYETHYLENES

PAR DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE

ETUDE DES CONFORMATIONS D'ETHERS OXYDES ET DE POLYOXYETHYLENES
PAR DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE

-:-:-:-:-:-

INTRODUCTION

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1 - *Brefs rappels sur la Diffusion Rayleigh Dépolarisée*

2 - *Préparation, mesure des indices de réfraction, et dépoussiérage des solutions*

3 - *Mesure de l'intensité diffusée dépolarisée*

RESULTATS EXPERIMENTAUX

ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE D'UN ISOMERE DE ROTATION

ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE MOYENNE

DETERMINATION DES DIFFERENCES D'ENERGIE DE ROTATION INTERNE

COMPARAISON AVEC LES DIFFERENCES D'ENERGIE DE ROTATION INTERNE THEORIQUES

CONCLUSION

Deuxième Partie

CALCUL MATRICIEL DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE : CAS DES ALCANES NORMAUX

ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE MOYENNE D'ALCANES NORMAUX

-:-:-:-:-

INTRODUCTION

EXPRESSION DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE MOYENNE

INTERDEPENDANCE DES ROTATIONS INTERNES

1 - *Corrélation entre les rotations internes de liaisons plus proches voisines*

a - Modèle à trois puits de potentiel

b - Modèle à cinq puits de potentiel

2 - *Généralisation à des corrélations d'ordre supérieur*

RESULTATS NUMERIQUES ET COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE

a - Modèles à trois puits de potentiel

b - Modèle à cinq puits de potentiel

CONCLUSION

Troisième Partie

APPLICATION DE LA METHODE MATRICIELLE A L'ETUDE DES CONFORMATIONS DES POLYOXYETHYLENES

ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE MOYENNE DE POLYOXYETHYLENES

-:-:-:-:-

INTRODUCTION

SOMME D'ETATS ET MATRICES DE POIDS STATISTIQUES

EXPRESSION DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE MOYENNE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

RESULTATS NUMERIQUES ET ETUDE DETAILLEE DES CONFORMATIONS DES POLYOXYETHYLENES

CONCLUSION

Conclusion Générale

APPENDICES I

APPENDICE II

APPENDICE III

Au cours de cette étude, les vecteurs, matrices et tenseurs seront représentés soulignés d'un trait.

INTRODUCTION

On sait depuis de nombreuses années que l'étude de l'anisotropie optique moléculaire est une méthode de choix d'étude des conformations des polymères en solution. Cependant parmi les nombreux phénomènes, tels que la biréfringence électrique (effet Kerr), d'écoulement ou mécanique (photo élasticité) qui font intervenir cette grandeur moléculaire seule la Diffusion Rayleigh Dépolarisée (D.R.D.) permet une détermination expérimentale simple et directe de l'anisotropie optique moléculaire. ROUSSET et PACAULT (1) puis BOTHOREL (2) ont d'ailleurs souligné l'intérêt qu'il pouvait y avoir à étudier une telle propriété par Diffusion Rayleigh Dépolarisée. C'est pourquoi un appareil de mesure précise de l'intensité dépolarisée diffusée par les liquides et les solutions a été mis au point au laboratoire. Dès lors étant en possession d'une technique de mesure très sûre il était nécessaire d'aborder les méthodes d'études théoriques correspondantes pour les polymères en solution.

KUHN et GRÜN (3), puis STUART et PETERLIN (4), s'intéressèrent parmi les premiers au calcul de l'anisotropie optique moléculaire des molécules en chaînes. Dans les modèles alors utilisés par ces auteurs, la chaîne était considérée comme une répétition d'éléments structuraux identiques librement joints et par suite capables de s'orienter indépendamment les uns par rapport aux autres. Quelques années plus tard ces calculs furent repris par BENOIT et ses collaborateurs (5) (6), ainsi que par GOTLIB (7), sur un modèle de chaîne à angle de valence plus proche de la réalité : les rotations des liaisons sur le cône de valence bien qu'indépendantes les unes des autres étaient cette fois-ci limitées soit par interactions soit par empêchements stériques. Cependant ces modèles ne peuvent convenir pour des chaînes réelles dans lesquelles on sait, comme l'a souligné VOLKENSTEIN (8) en particulier, que les corrélations des angles de rotations internes jouent un rôle important sur leur anisotropie de polarisabilité.

Aussi dans ce travail, avons-nous entrepris, à la lumière des acquisitions récentes sur la statistique des chaînes, l'étude de l'anisotropie optique moléculaire de quelques molécules linéaires. Au cours de la première partie les conformations d'éthers oxydes et de polyoxyéthylènes (POE) en solution ont été étudiées par Diffusion Rayleigh Dépolarisée. Il nous a paru en effet intéres-

sant de montrer comment à l'aide d'un calcul direct de l'anisotropie optique moléculaire, appliqué alors nécessairement à des chaînes courtes et effectué selon des hypothèses de calcul relativement simples, on pouvait obtenir des renseignements intéressants sur le comportement de ces polymères en solution.

L'objet de la seconde partie est d'ordre plus théorique qu'expérimental. En faisant choix de molécules simples, comme les alcanes normaux, nous avons adapté certains résultats théoriques récents de la statistique des chaînes à une étude matricielle beaucoup plus complète de l'anisotropie optique moléculaire.

Enfin dans une troisième partie ce même procédé de calcul statistique a été étendu à un nouveau traitement de l'anisotropie optique moléculaire des polyoxyéthylènes et appliqué à l'étude des conformations de ces molécules en solution.

Première Partie

CALCUL DIRECT DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE : ETUDE DES CONFORMATIONS D'ETHERS OXYDES ET DE POLYOXYETHYLENES PAR DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE

ETUDE DES CONFORMATIONS D'ETHERS OXYDES ET DE POLYOXYETHYLENES PAR DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE

-:-:-:-:-:-

INTRODUCTION

Les conformations en solution et à l'état liquide pur d'alcanes normaux comportant jusqu'à vingt trois atomes de carbone ont été récemment étudiées (9, 10, 11) par Diffusion Rayleigh Dépolarisée. Cette technique, décrite par ailleurs (10, 12, 13) et brièvement présentée dans le paragraphe suivant permet en effet de déterminer avec précision l'anisotropie optique moléculaire γ^2 grandeur très sensible à la conformation de la molécule. On peut la définir par l'expression (10) :

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}\left[(\alpha_{XX} - \alpha_{YY})^2 + (\alpha_{YY} - \alpha_{ZZ})^2 + (\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX})^2\right] + 3\left[\alpha^2_{XY} + \alpha^2_{YZ} + \alpha^2_{ZX}\right] \qquad (1)$$

où les termes en α représentent les composantes du tenseur de polarisabilité moléculaire $\underline{\alpha}$ relatif à un système d'axes rectangulaires de référence OXYZ de la molécule :

$$\underline{\alpha} = \begin{vmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} & \alpha_{YZ} \\ \alpha_{ZX} & \alpha_{ZY} & \alpha_{ZZ} \end{vmatrix} . \qquad (2)$$

Loin des bandes d'absorption de la molécule, ce qui est généralement le cas en D.R.D., ce tenseur est symétrique (14). Dans le cas où le tenseur $\underline{\alpha}$ est diagonal, l'anisotropie optique moléculaire prend alors la forme (13) :

$$\gamma^2 = \frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2} \qquad (1')$$

où α_{xx}, α_{yy}, α_{zz} sont les polarisabilités optiques principales de la molécule relativement aux axes principaux oxyz.

Nous avons étudié à l'aide de cette technique de nouvelles chaînes

droites contenant cette fois-ci des atomes d'oxygène : les éthers oxydes et les polyoxyéthylènes (POE). En effet si la structure géométrique des polyoxyéthylènes à l'état solide a fait l'objet de travaux récents (15) (16) et commence à être relativement bien connue il n'en est cependant pas de même des conformations de ces molécules en solution. Comme nous le verrons par la suite l'existence des diverses conformations moléculaires est directement liée à celles de conformations locales (correspondant à des motifs élémentaires de la chaîne) lesquelles font intervenir des interactions à courte distance entre atomes ou groupe d'atomes voisins dans la molécule. Il nous a paru intéressant d'essayer de déterminer au cours de cette étude l'importance de telles interactions.

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

On trouvera dans des mémoires antérieurs (9,) (12) une description détaillée de la technique expérimentale. Nous ne ferons ici que quelques rappels nécessaires à la compréhension de ce mémoire.

1 - *Rappels sur la Diffusion Rayleigh Dépolarisée*

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique parallèle frappe un ensemble de molécules anisotropes, celles-ci diffusent dans tout l'espace une onde lumineuse de même fréquence que l'onde excitatrice : c'est la Diffusion Rayleigh.

L'anisotropie optique des molécules se traduit, dans la direction d'observation perpendiculaire au faisceau incident, par l'existence d'une intensité dépolarisée i parallèle à la direction de propagation du faisceau incident.

i est l'intensité dépolarisée diffusée par les molécules anisotropes.

- cas d'un liquide pur -

Si on assimile les électrons à des oscillateurs de Hertz, on montre que dans l'approximation du champ de Lorentz l'intensité dépolarisée diffusée par un liquide pur est directement liée à l'anisotropie optique γ^2 des molécules. Si celles-ci peuvent exister sous plusieurs conformations différentes il faut évidemment considérer la valeur moyenne $\langle\gamma^2\rangle$ (la définition du signe $\langle\rangle$ sera explicitée au paragraphe "Anisotropie optique moléculaire moyenne").

Ainsi

$$i = \frac{16\,\pi^4 \mathcal{N} \frac{d}{M}}{135\,\lambda^4} (n^2+2)^2 \langle\gamma^2\rangle\, V.E^2$$

ou encore

$$\langle\gamma^2\rangle = \frac{135\,\lambda^4}{16\,\pi^4} \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{M}{d} \frac{1}{(n^2+2)^2} \frac{1}{VE^2}\, i \qquad (3)$$

expression dans laquelle

λ est la longueur d'onde du faisceau lumineux incident
$\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro
M la masse moléculaire du liquide pur
d sa masse volumique en $g.cm^{-3}$
n son indice de réfraction
V le volume diffusant
E l'amplitude du champ électrique incident.

- cas d'une solution -

Si les molécules étudiées sont en solution dans un solvant anisotrope, l'anisotropie optique moléculaire du soluté prend la forme :

$$\langle\gamma^2\rangle = \frac{135\,\lambda^4}{16\,\pi^4\mathcal{N}}\,\frac{1}{M}\,\frac{M}{c}\left[i_{solution}\,\frac{1}{(n^2+2)^2} - i_o\cdot\frac{c_o}{d_o}\,\frac{1}{(n_o^2+2)^2}\right]\frac{1}{VE^2} \qquad (4)$$

où

M est la masse moléculaire du soluté
c sa concentration en $g.cm^{-3}$
n l'indice de réfraction de la solution
n_o l'indice de réfraction du solvant
$i_{solution}$ l'intensité dépolarisée diffusée par la solution
i_o l'intensité dépolarisée diffusée par le solvant
c_o la concentration du solvant pur en $g.\,cm^{-3}$
d_o la masse volumique du solvant pur en $g.cm^{-3}$.

L'équation (4) n'est valable que s'il n'existe pas de corrélations d'orientation entre les molécules de soluté. Il faut pour cela que les interactions entre ces molécules soient faibles donc que la solution soit suffisamment diluée. Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi en observant que la fonction expérimentale

$$y = \frac{i_{solution}}{(n^2+2)^2} - i_o\,\frac{c_o}{d_o}\,\frac{1}{(n_o^2+2)^2} = f(c)$$

variait bien proportionnellement à la concentration pour les valeurs de c que nous avons utilisées.

2 - *Préparation, mesure des indices de réfraction et dépoussiérage des solutions*

Les solutions sont préparées aux concentrations désirées dans des fioles jaugées préalablement étalonnées. L'ajustage des solutions a été fait

dans un bain thermostaté à (25 ± 0,1)°C. Les concentrations sont connues dans ces conditions à quelques dixièmes de mg pour 100 cm^3 de solution. L'indice de réfraction des liquides purs et des solutions est mesuré à l'aide d'un réfractomètre de Pulfrich thermostaté à (25 ± 0,1)°C. L'étude de la Diffusion Rayleigh des solutions exige que celles-ci soient "optiquement pures" c'est-à-dire exemptes de poussières ou de particules étrangères qui pourraient apporter par réflexion ou diffraction une contribution aberrante à la diffusion propre de la solution. La méthode de "dépoussiérage" utilisée dans cette étude est la filtration sous pression sur filtre G_5 de faible porosité (1 µ). Le contrôle du "dépoussiérage" est effectué par passage des solutions sous la lumière intense d'un arc et examen à l'aide d'une loupe.

3 - *Mesure de l'intensité dépolarisée diffusée*

Les mesures d'intensité dépolarisée diffusées ont été effectuées à l'aide d'un appareil mis au point au laboratoire (12).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les anisotropies optiques moléculaires d'éthers oxydes et de polyoxyéthylènes en solution dans le cyclohexane ou à l'état liquide pur ont été mesurées à température ordinaire et parfois en fonction de la température (17) avec une précision de 3 % environ (voir tableau I).

Les composés étudiés ont été par mesure de précaution, préalablement desséchés sur sodium ou sur tamis moléculaires, ils sont tous de grande pureté chimique et proviennent des laboratoires Fluka. La longueur d'onde du faisceau excitateur est de 5460 Å.

TABLEAU I - Anisotropies optiques moléculaires expérimentales $\langle\gamma^2\rangle$ en $Å^6$ d'éthers oxydes et de polyoxyéthylènes.

COMPOSES	Solutions dans le cyclohexane			Liquide pur
	8°C	25°C	40°C	25°C
Ether méthylique				1,38
Ether éthylique		3,68		
Ether propylique		4,83		
Ethyl butyl-éther		5,18		
Ether butylique		6,50		
Ethylène glycol diméthyl éther	4,81	4,80	4,72	
Diéthylène glycol diméthyl éther	7,00	6,85	6,87	
Diéthylène glycol diéthyl éther	9,28	9,01	8,60	
Dioxanne 1-4		3,40		

L'éther méthylique gazeux à température ordinaire a été liquéfié à - 30°C, filtré sur verre fritté de très faible porosité et sur charbon actif afin d'éliminer les poussières et les traces d'eau, puis scellé dans une cellule spécialement conçue à cet effet. La précision sur cette mesure est de 4 à 5 % environ compte tenu de la faible anisotropie optique moléculaire de ce composé.

ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE D'UN ISOMERE DE ROTATION

On sait que de nombreux isomères de rotation interne existent dans les éthers oxydes $CH_3-(CH_2)_m-O-(CH_2)_p-CH_3$ et les polyoxyéthylènes (18) $R-O-(CH_2-CH_2-O)n-R$; (R = CH_3 ou C_2H_5).

Selon la théorie des isomères de rotation (8) une liaison quelconque de ces molécules peut tourner autour de la liaison adjacente en adoptant trois états privilégiés : trans t et gauches g, g', ces derniers étant énantiomorphes. Ces conformations sont représentées sur la figure 1 dans le cas d'une rotation autour d'une liaison C-C d'un polyoxyéthylène par exemple et pour le groupe d'atomes $(O-CH_2-CH_2-O)$.

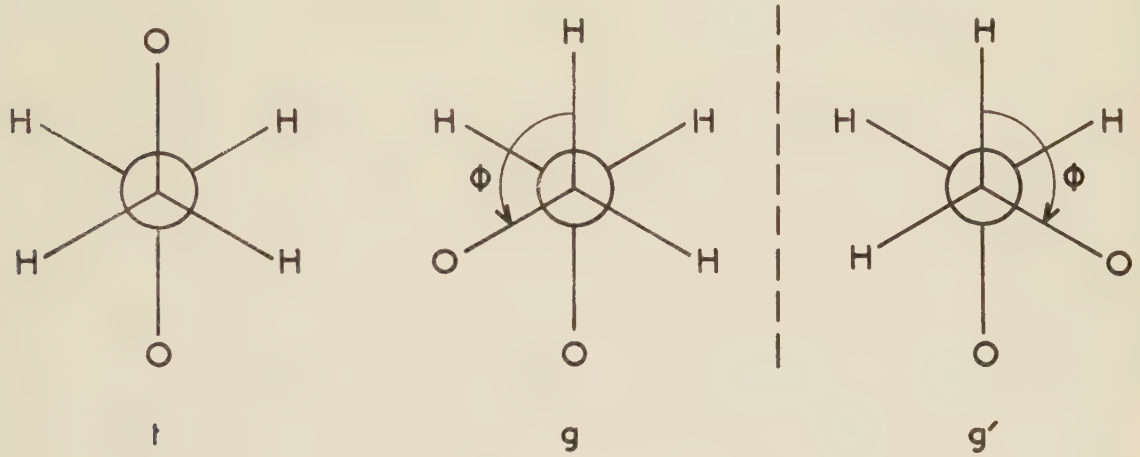


Figure 1

On admet généralement que l'angle ϕ caractérisant l'état de rotation de la liaison est égal à $\pm$ 120° pour les formes gauches (ϕ = 0 pour la forme trans). En fait, TADOKORO et ses collaborateurs (16) indiquent un angle de 115° pour les formes gauches en se basant sur l'analyse cristallographique de P.O.E. solides. Nous admettrons cependant que cet angle est de 120° dans ces composés liquides ou en solution, une variation de quelques degrés autour de cette valeur n'ayant que peu d'influence sur l'anisotropie optique moléculaire (19). Afin d'interpréter les valeurs expérimentales de $\langle\gamma^2\rangle$ il est nécessaire de calculer l'anisotropie optique moléculaire de chaque isomère de rotation. Avant d'aborder ce calcul, nous préciserons les points et hypothèses suivants :

1°) Si une liaison atomique j admet une symétrie de révolution nous appellerons anisotropie optique de cette liaison l'expression (20) (21) (10)

$$\gamma^2_j = (\alpha^j_{/\!/} - \alpha^j_{\perp})^2 \quad \text{avec}$$

$$\gamma_j = (\alpha^j_{/\!/} - \alpha^j_{\perp}) \qquad (5)$$

$\alpha^j_{/\!/}$ et $\alpha^j_{\perp}$ sont les polarisabilités optiques principales parallèlement et perpendiculairement à la liaison.

Les composés étudiés ne comportent que des liaisons atomiques simples C-C, C-O, C-H et nous admettrons qu'elles présentent toutes une symétrie de révolution.

2°) Suivant l'idée de CHALAM (20) un tenseur d'anisotropie optique $\underline{\gamma}_j$ est attaché à chaque liaison atomique j de la molécule et le tenseur d'anisotropie optique moléculaire $\underline{\gamma}$ s'obtient par simple combinaison des tenseurs d'anisotropie optique de liaisons (22, 20, 21).

Dans ces conditions, l'anisotropie optique moléculaire des composés étudiés peut être reliée aux anisotropies optiques des liaisons C-C, C-O et C-H (γ^2_{CC}, γ^2_{CO} et γ^2_{CH}) si l'on connaît la structure géométrique de la molécule.

3°) Tous les angles de liaisons sont supposés tétraédriques (23) (18).

Les groupes d'atomes des molécules considérées ne pouvant occuper que les positions trans et gauches précédemment définies, les directions des liaisons C-C, C-O et C-H ne seront pas quelconques, mais nécessairement parallèles aux quatre liaisons d'un atome de carbone de la molécule choisie comme référence. Ces directions sont aussi celles des diagonales d'un cube (réseau "diamant") (fig. 2). Un isomère de rotation comportera par exemple n_1, n_2, n_3, n_4 liaisons C-C respectivement parallèles aux directions 1, 2, 3, 4 ; p_1, p_2, p_3, p_4 liaisons C-O respectivement parallèles aux directions 1, 2, 3, 4, etc...

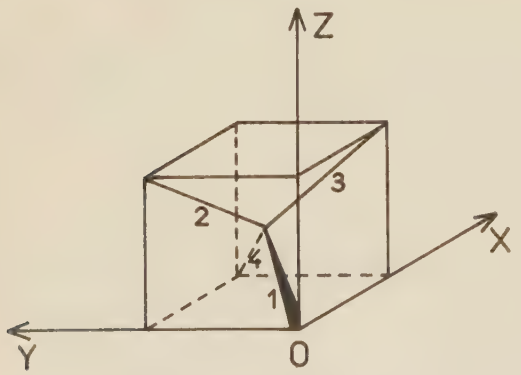


Figure 2

Nous adopterons généralement pour le calcul de l'anisotropie optique d'un isomère de rotation une méthode analogue à celle de CHALAM (20) et SMITH et MORTENSEN (21) (24).

Soit un système de coordonnées cartésiennes lié à chaque liaison j de la molécule. L'axe x_j est situé dans la direction de la liaison. L'axe y_j se trouve dans le plan des liaisons j-1 et j et sa direction positive fait un angle aigu avec la liaison orientée j-1. L'axe z_j est dans la direction qui forme un trièdre direct avec les axes x_j et y_j.

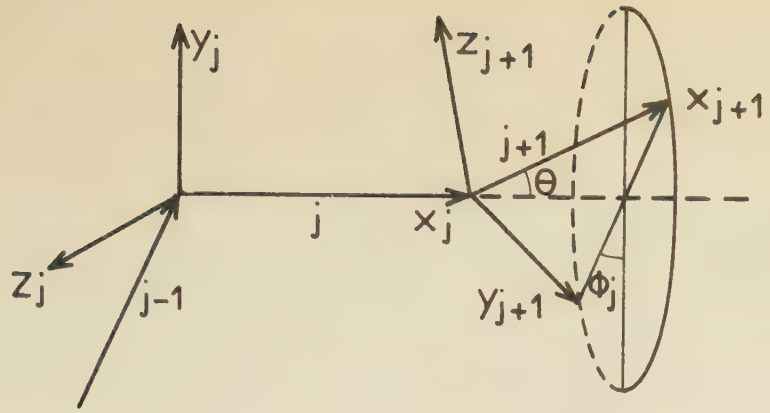


Fig. 3

Désignons par θ_j le supplément de l'angle de valence entre les liaisons j et j+1 et par ϕ_j l'angle de rotation interne autour de la liaison correspondante, c'est-à-dire l'angle drièdre entre les plans définis par les couples de liaisons j-1, j et j, j+1 (voir la figure 3 dans laquelle les liaisons j-1 et j sont représentées dans le plan de la feuille). Comme précédemment, nous choisirons ϕ_j nul pour la conformation trans et supposerons que $\theta_j = \theta$ (70°32') quelle que soit la liaison j considérée dans la molécule.

Dans ces conditions, la transformation d'un vecteur du $(j+1)^{eme}$ système de coordonnées dans le j^{eme} s'effectue à l'aide d'une matrice de changement d'axes $\underline{T}_j$, (25) (26) (voir appendices I)

$$\underline{T}_j = \begin{vmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta\cos\phi_j & -\alpha\cos\phi_j & \sin\phi_j \\ \beta\sin\phi_j & -\alpha\sin\phi_j & -\cos\phi_j \end{vmatrix} \quad \text{où} \quad \alpha = \cos\theta \quad \beta = \sin\theta \qquad (6)$$

Par suite, si un vecteur $\underline{x}_j$ de longueur x_j est associé à chaque liaison de la molécule, ce vecteur représenté dans son propre système de coordonnées par

$$\underline{x}_j = \begin{vmatrix} x_j \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix},$$

devient $\underline{T}_{j-1}\,\underline{x}_j$ lorsqu'il est exprimé dans le $j-1^{eme}$ système de coordonnées. Chaque liaison atomique j peut être caractérisée par un tenseur d'anisotropie optique $\underline{\gamma}_j$ (20) (21) ; ce tenseur est diagonal si les axes principaux de la liaison coïncident avec ceux du système de référence ; c'est le cas ici puisqu'on suppose que toutes les liaisons ont une symétrie de révolution.

Par définition, ce tenseur d'anisotropie s'écrit :

$$\underline{\gamma}_j = \underline{\alpha}_j - \bar{\alpha}_j\,\underline{E}_3 \qquad (7)$$

$\underline{\alpha}_j$ est le tenseur diagonal de polarisabilité optique de la liaison j ($\underline{\alpha}_j$ = diag. ($\alpha_{/\!/}^j$, $\alpha_\perp^j$, $\alpha_\perp^j$)) ; $\bar{\alpha}_j$ la polarisabilité optique moyenne de cette liaison ; $\underline{E}_3$ la matrice unité d'ordre 3.

Il peut également s'écrire (21) :

$$\underline{\gamma}_j = \frac{1}{3}\ \gamma_j \underline{F} \text{ avec } \underline{F} = \begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \qquad (8)$$

Considérons dans le système de coordonnées de la liaison j, la transformation arbitraire $\underline{p}_j = \underline{\gamma}_j \underline{E}_j$ définie par la matrice $\underline{\gamma}_j$. Dans le système de coordonnées de la liaison j-1, les vecteurs $\underline{p}_j$ et $\underline{E}_j$ deviennent respectivement $\underline{p}_{j-1} = \underline{T}_{j-1}\ \underline{p}_j$ et $\underline{E}_{j-1} = \underline{T}_{j-1}\ \underline{E}_j$, soit encore $\underline{T}_{j-1}^{-1}\ \underline{E}_{j-1} = \underline{E}_j$, d'où :

$$\underline{p}_{j-1} = (\underline{T}_{j-1}\ \underline{\gamma}_j\ \underline{T}_{j-1}^{-1})\ \underline{E}_{j-1}.$$

Dans le système d'axes de la liaison j-1, on exprimera le tenseur d'anisotropie $\underline{\gamma}_j$ par la relation :

$$\underline{T}_{j-1}\ \underline{\gamma}_j\ \underline{T}_{j-1}^{-1}\ ,$$

de même dans le système de référence lié à la liaison j-2 le tenseur $\underline{\gamma}_j$ deviendra :

$$\underline{T}_{j-2}\ \underline{T}_{j-1}\ \underline{\gamma}_j\ \underline{T}_{j-1}^{-1}\ \underline{T}_{j-2}^{-1}\ .$$

Le tenseur d'anisotropie optique moléculaire[‡] $\underline{\gamma}$ s'obtiendra par sommation sur l'ensemble des liaisons j des tenseurs d'anisotropie optique des liaisons . Soit $\underline{T}_o$ la matrice permettant de passer du système d'axes relatif à la première liaison de la chaîne au système d'axes de référence OXYZ choisi arbitrairement (Fig. 2). On a :

$$\underline{\gamma} = \sum_j \underline{T}_o \underline{T}_1 \cdots \underline{T}_{j-1}\ \underline{\gamma}_j\ \underline{T}_{j-1}^{-1} \cdots \underline{T}_1^{-1}\ \underline{T}_o^{-1} \quad \text{ou encore :}$$

$$\underline{\gamma} = \frac{1}{3} \sum_j \gamma_j \underline{F}_j \quad \text{avec } \underline{F}_j = \prod_{i=o}^{j-1} \underline{T}_i\ \underline{F} \prod_{i=j-1}^{o} \underline{T}_i^{-1}. \qquad (9)$$

Dans le cas des éthers oxydes et des polyoxyéthylènes, le tenseur moléculaire $\underline{\gamma}$ a pour expression :

[‡] Nous avons aussi pour la molécule $\underline{\gamma} = \underline{\alpha} - \overline{\alpha}\ \underline{E}_3$;

$\underline{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité optique moléculaire,

$\overline{\alpha}$ la polarisabilité optique moyenne de la molécule.

$$\underline{\gamma} = \frac{1}{3}\ \gamma_{CC} \sum_{CC} \underline{F_j} + \frac{1}{3}\ \gamma_{CO} \sum_{CO} \underline{F_j} + \frac{1}{3}\ \gamma_{CH} \sum_{CH} \underline{F_j} \qquad (10)$$

Les sommations s'effectuent sur l'ensemble des liaisons C-C, C-O et C-H présentes dans la molécule. Après avoir effectué la somme relative aux liaisons C-H et exprimé les termes $\underline{F_j}$ correspondants en fonction des termes relatifs aux autres liaisons par la relation (21) :

$$\underline{F_k} + \underline{F_l} + \underline{F_m} = -\underline{F_j} \qquad (11)$$

où j, k, l, et m représentent quatre liaisons quelconques de la molécule disposées suivant un arrangement tétraédrique (voir par exemple les directions 1, 2, 3 et 4 de la figure 2) il vient :

$$\underline{\gamma} = \frac{1}{3}\ (\gamma_{CC} - 2\gamma_{CH}) \sum_{CC} \underline{F_j} + \frac{1}{3}\ (\gamma_{CO} - \gamma_{CH}) \sum_{CO} \underline{F_j}\ , \qquad (10')$$

soit en posant ‡

$$\Gamma = \gamma_{CC} - 2\,\gamma_{CH} \quad \text{et} \quad S_{CO} = \gamma_{CO} - \gamma_{CH}$$

$$\underline{\gamma} = \frac{1}{3}\,\Gamma \sum_{CC} \underline{F_j} + \frac{1}{3}\ S_{CO} \sum_{CO} \underline{F_j}. \qquad (10'')$$

L'anisotropie optique moléculaire γ^2 de l'isomère considéré s'exprime facilement en fonction des composantes du tenseur $\underline{\gamma}$ (voir appendices I) (27) (20) (21)

$$\underline{\gamma} = \begin{vmatrix} \gamma_{XX} & \gamma_{XY} & \gamma_{XZ} \\ \gamma_{YX} & \gamma_{YY} & \gamma_{YZ} \\ \gamma_{ZX} & \gamma_{ZY} & \gamma_{ZZ} \end{vmatrix}\ , \qquad (12)$$

par

$$\gamma^2 = \frac{3}{2} \sum_{X,Y} \gamma^2_{XY}\ . \qquad (13)$$

En choisissant le système d'axes de référence OXYZ de la figure 2, SMITH et MORTENSEN (24) ont indiqué que l'on obtient des valeurs simples $(0, \pm 1)$ pour les composantes des matrices $\underline{F_j}$ relatives aux quatre directions possibles des liaisons (voir tableau II).

---

‡ Il est désormais habituel de désigner par Γ au lieu de Γ_{CC} le paramètre d'anisotropie optique relatif aux liaisons C-C.

TABLEAU II - Composantes de $\underline{F}_j$ suivant les quatre directions de liaison.

Directions	$F_{XX} = F_{YY} = F_{ZZ}$	$F_{XY} = F_{YX}$	$F_{XZ} = F_{ZX}$	$F_{YZ} = F_{ZY}$
1	0	1	1	1
2	0	-1	-1	1
3	0	-1	1	-1
4	0	1	-1	-1

Nous avons par exemple,

$$\gamma_{XY} = \frac{1}{3}\,\Gamma\,(\sum_{CC}\underline{F}_j)_{XY} + \frac{1}{3}\,S_{CO}\,(\sum_{CO}\underline{F}_j)_{XY}$$

et nous obtenons dans ces conditions,

$$\begin{aligned}
\gamma_{XX} &= \gamma_{YY} = \gamma_{ZZ} = 0 \\
\gamma_{XY} &= \gamma_{YX} = \frac{1}{3}\,\Gamma(n_1-n_2-n_3+n_4) + \frac{1}{3}\,S_{CO}\,(p_1-p_2-p_3+p_4) \\
\gamma_{XZ} &= \gamma_{ZX} = \frac{1}{3}\,\Gamma(n_1-n_2+n_3-n_4) + \frac{1}{3}\,S_{CO}\,(p_1-p_2+p_3-p_4) \\
\gamma_{YZ} &= \gamma_{ZY} = \frac{1}{3}\,\Gamma(n_1+n_2-n_3-n_4) + \frac{1}{3}\,S_{CO}\,(p_1+p_2-p_3-p_4)
\end{aligned} \qquad (14)$$

d'où n_i et p_i étant respectivement le nombre de liaison C-C et C-O du type i

$$\gamma^2 = \left[\frac{4}{3}\,(\sum_{i=1}^{4} n_i^2) - \frac{1}{3}\,(\sum_{i=1}^{4} n_i)^2\right]\Gamma^2 + \left[\frac{4}{3}\,(\sum_{i=1}^{4} p_i^2) - \frac{1}{3}\,(\sum_{i=1}^{4} p_i)^2\right]S^2_{CO} + \left[\frac{8}{3}\,(\sum_{i=1}^{4} n_i p_i) - \frac{2}{3}\,(\sum_{i=1}^{4} n_i \sum_{i=1}^{4} p_i)\right]\Gamma S_{CO} \qquad (15)$$

En résumé, l'anisotropie optique moléculaire des divers isomères de rotation s'exprime de façon simple en fonction des paramètres d'anisotropie optique Γ et S_{CO} et des nombres de liaisons C-C et C-O de directions 1, 2, 3, 4. Ce résultat est général et demeure valable, pour les chaînes et les cycles à angles de valence tétraédriques et comportant trois types différents de liaisons à symétrie de révolution.

Remarque :

On peut d'ailleurs généraliser le résultat précédent, moyennant les mêmes hypothèses, aux chaînes et aux cycles comportant quatre types de liaisons différentes, par exemple C-C, C-X, C-Y, (X, Y = halogènes) C-H. Si n_1, n_2, n_3, n_4 représentent les nombres de liaisons C-C respectivement de directions 1, 2, 3, 4 ; p_1, p_2, p_3, p_4 et r_1, r_2, r_3, r_4 les nombres correspondants relatifs aux liaisons C-X et C-Y ; l'expression de l'anisotropie optique moléculaire devient :

$$\gamma^2 = \left[\frac{4}{3}\left(\sum_{i=1}^{4} n^2{}_i\right) - \frac{1}{3}\left(\sum_{i=1}^{4} n_i\right)^2\right] \Gamma^2 + \left[\frac{4}{3}\left(\sum_{i=1}^{4} p^2{}_i\right) - \frac{1}{3}\left(\sum_{i=1}^{4} p_i\right)^2\right] S^2{}_{CX} +$$

$$\left[\frac{4}{3}\left(\sum_{i=1}^{4} r^2{}_i\right) - \frac{1}{3}\left(\sum_{i=1}^{4} r_i\right)^2\right] S^2{}_{CY} + \left[\frac{8}{3}\left(\sum_{i=1}^{4} n_i p_i\right) - \frac{2}{3}\left(\sum_{i=1}^{4} n_i \sum_{i=1}^{4} p_i\right)\right] \Gamma S_{CX}$$

$$\left[\frac{8}{3}\left(\sum_{i=1}^{4} n_i r_i\right) - \frac{2}{3}\left(\sum_{i=1}^{4} n_i \sum_{i=1}^{4} r_i\right)\right] \Gamma S_{CY} + \left[\frac{8}{3}\left(\sum_{i=1}^{4} p_i r_i\right) - \frac{2}{3}\left(\sum_{i=1}^{4} p_i \sum_{i=1}^{4} r_i\right)\right] S_{CX} S_{CY}$$

S_{CX} et S_{CY} étant des paramètres d'anisotropie optique analogues à S_{CO} et relatifs aux liaisons C-X et C-Y.

ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE MOYENNE

La mesure de l'intensité dépolarisée diffusée par un composé existant sous diverses conformations permet de déterminer une anisotropie optique moléculaire moyenne $\langle\gamma^2\rangle$, fonction des anisotropies optiques moléculaires des isomères présents γ_i^2 et de leurs fractions molaires x_i (10)

$$\langle\gamma^2\rangle = \sum_i x_i \gamma_i^2 \quad . \qquad (16)$$

Le signe $\langle\rangle$ indique qu'il s'agit de la moyenne au sens de la mécanique statistique.

Bien que les anisotropies optiques γ_i^2 soient calculables, la mesure de $\langle\gamma^2\rangle$ ne suffit généralement pas pour déterminer ces fractions molaires, s'il n'existait entre elles une relation simple que l'on peut prévoir moyennant certaines hypothèses.

Le rapport des fractions molaires x_{t_i} et x_{g_i} de deux isomères en solu-

tion diluée à la température absolue T est directement lié à leur différence d'enthalpie libre ΔG° par la relation (28) (29)

$$\frac{x_{g_i}}{x_{t_i}} = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} \qquad \text{(R constante molaire des gaz parfaits).} \qquad (17)$$

ΔG° peut être décomposée en une série de termes :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T\,\Delta S_T^{\circ} + \Delta G_{diss} \simeq \Delta U_T^{\circ} - T\Delta S_T^{\circ} + \Delta G_{diss}. \qquad (18)$$

ΔG_{diss} est la différence d'enthalpie libre de dissolution des deux isomères ; ΔH_T° , ΔU_T° , ΔS_T° sont respectivement les différences d'enthalpie, d'énergie interne et d'entropie sous la pression atmosphérique et à la température absolue T d'expérience. Les forces d'interaction entre le cyclohexane et les divers solutés sont essentiellement de dispersion (seules les liaisons C-O possèdent un moment dipolaire relativement faible) ; on peut admettre que ΔG_{diss} est négligeable. Les structures des isomères étant très voisines on suppose généralement que leurs sommes d'états sont égales (30, 28, 24) d'où :

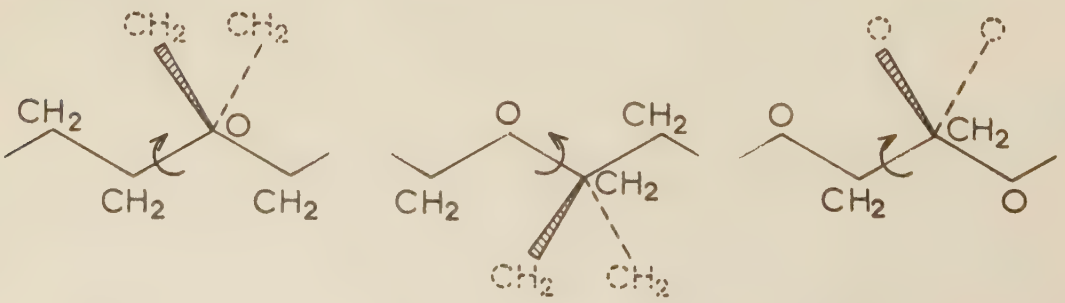
$$\Delta U_T^{\circ} \simeq \Delta U_o^{\circ} \quad ; \quad \Delta S_T^{\circ} \simeq \Delta S_o^{\circ} = 0$$

et

$$\frac{x_{g_i}}{x_{t_i}} \simeq e^{-\frac{\Delta U_o^{\circ}}{RT}} . \qquad (17')$$

ΔU_o° est une énergie interne, elle représente la différence d'énergie de rotations interne entre isomères ; nous la désignerons désormais pour des questions d'homogénéité dans la suite de ce travail par ΔE.

Dans les polyoxyéthylènes trois cas de rotations internes sont à distinguer suivant la liaison envisagée (voir figure 4).



Rotations autour de C–O | Rotations autour de O–C | Rotations autour de C–C

Figure 4

Nous admettrons qu'en première approximation l'énergie de rotation interne est due essentiellement aux interactions entre atomes proches (31) (32) (33),. Par suite,les différences d'énergie entreles diverses formes gauches et la forme trans (ΔE_{CO}, ΔE_{OC}, ΔE_{CC}) seront identiques quelles que soient les liaisons C-O, O-C, C-C envisagées dans la chaîne et $\Delta E_{CO} = \Delta E_{OC}$ (18).

Deux différences d'énergie de rotation interne seulement devront donc être considérées dans les polyoxyéthylènes. Nous les noterons désormais par :

ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) : interaction entre deux groupes CH_2 séparés par trois liaisons du squelette de la molécule.

ΔE_{CC} (O, O) : interaction entre deux atomes d'oxygène séparés par trois liaisons du squelette de la molécule.

En fait, ne tenir compte au cours des rotations internes que des interactions à courte distance entre atomes ou groupes d'atomes voisins dans la molécule comme nous venons de le faire revient à admettre implicitement l'indépendance des rotations internes. Il est facile de voir en effet qu'au cours des rotations internes, autour de deux liaisons adjacentes les groupes d'atomes interréagissants et séparés par trois liaisons du squelette de la molécule sont différents pour chacune de ces rotations. Celles-ci peuvent donc être effectuées de manière indépendantes.

Dans l'éther éthylique, nous caractériserons les états de rotation gauche par une différence d'énergie unique ΔE_{CO} (CH_3, CH_2) (voir figure 5).

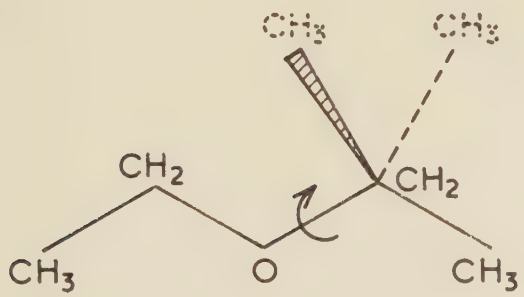


Figure 5

Nous devons avoir en première approximation :

ΔE_{CO} (CH_3, CH_2) ≃ ΔE_{CO} (CH_2, CH_2).

Dans l'éther propylique existent deux types de différences d'énergie ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) et ΔE_{CC} (CH_3, O) et dans l'éthyl butyl éther ainsi que l'éther butylique trois types ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) , ΔE_{CC} (CH_2, O) , ΔE_{CC} (CH_3, CH_2) (voir figure 6 dans laquelle les rotations internes de l'éther butylique n'ont pas été représentées, celles-ci étant identiques à celles de l'éthyl butyl éther).

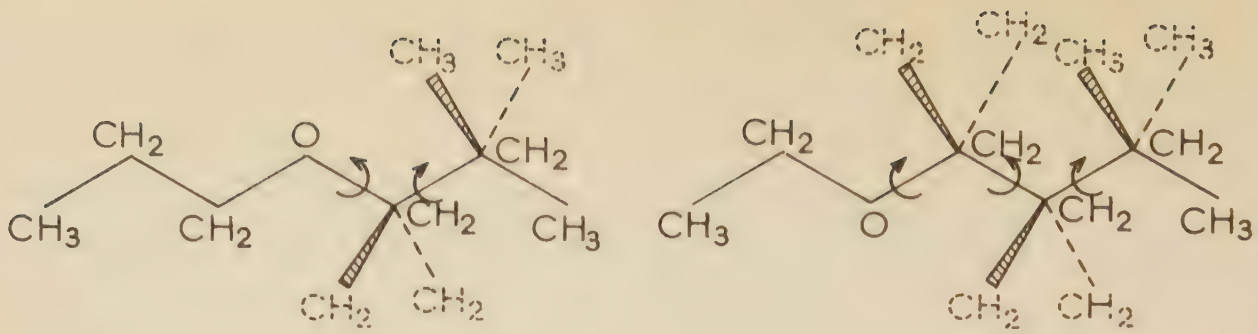


Figure 6

La différence d'énergie de rotation interne ΔE entre un isomère gauche d'un composé donné et l'isomère trans correspondant s'obtiendra simplement en additionnant les différences d'énergie relatives aux diverses rotations autour des chaînons C-C et C-O qu'il faut réaliser pour passer de la forme trans à la forme gauche considérée. Par exemple, à un isomère obtenu après k rotations gauches autour de liaisons C-O de même type correspondra une différence d'énergie $\Delta E = k\ \Delta E_{CO}\ (CH_2, CH_2)$.

Soit un mélange de p isomères (l'indice 1 étant réservé à la forme trans, dont l'énergie est prise comme origine) ; compte tenu des relations suivantes,

$$\sum_{i=1}^{p} x_i = 1 \quad \text{et} \quad \frac{x_i}{x_1} = e^{-\frac{\Delta E_i}{RT}} \quad (\Delta E_1 = 0) \tag{19}$$

l'anisotropie optique moléculaire moyenne prend la forme :

$$\langle \gamma^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{p} \gamma_i^2 \frac{x_i}{x_1}}{\sum_{i=1}^{p} \frac{x_i}{x_1}} = \frac{\gamma_1^2 + \gamma_2^2\, e^{-\frac{\Delta E_2}{RT}} + \gamma_3^2\, e^{-\frac{\Delta E_3}{RT}} + \ldots}{1 + e^{-\frac{\Delta E_2}{RT}} + e^{-\frac{\Delta E_3}{RT}} + \ldots} \tag{20}$$

Si un seul type de rotation interne intervient dans un composé (comme dans l'éther éthylique : $\Delta E_{CO}\ (CH_2, CH_2)$), la comparaison de l'anisotropie optique moléculaire expérimentale $\langle \gamma^2 \rangle$ et des anisotropies optiques moléculaires γ_i^2 des différents isomères permet de déterminer la différence d'énergie de rotation interne correspondante. Ainsi de proche en proche, en étudiant des com-

posés bien choisis, peut-on espérer déterminer tous les paramètres énergétiques définissant la rotation interne d'une chaîne.

Pour calculer les diverses valeurs de γ_i^2 il faut connaître $\Gamma = 0{,}87 \pm 0{,}02$ Å^3 (11) et S_{CO} que nous avons déterminé à partir de l'anisotropie optique moléculaire de l'éther méthylique. Ce composé ne présente pas d'isomérie de rotation et la comparaison de son anisotropie optique moléculaire $\gamma^2 = \frac{4}{3} S^2_{CO}$ avec la valeur expérimentale conduit à $S_{CO} = \pm (1{,}01 \pm 0{,}04)$ Å^3.

En fait, le signe de S_{CO} est positif. Pour s'en assurer il suffit de comparer les anisotropies optiques moléculaires de l'éther méthylique et du dioxanne 1-4. Dans cette dernière molécule nous avons admis qu'en première approximation tous les angles de liaisons étaient tétraédriques (34) (23) et qu'elle existait sous la conformation "chaise" ; (34) d'où

$$\gamma^2_{\text{dioxanne 1-4}} = 4\,\Gamma^2 + \frac{16}{3}\,S^2_{CO} - \frac{16}{3}\,\Gamma S_{CO} \,. \qquad (21)$$

La valeur de Γ déterminée dans un cycle analogue, le cyclohexane, est de 0,70 Å^3 (35). L'équation précédente donne $S_{CO} = + 0{,}97$ Å^3 en bon accord avec la valeur déjà calculée. Nous prendrons cependant $S_{CO} = 1{,}01$ Å^3 dans les calculs ultérieurs, car les interactions entre liaisons voisines dans le dioxanne 1-4 peuvent être différentes de celles rencontrées dans les éthers oxydes et les polyoxyéthylènes.

Le calcul de l'anisotropie optique moléculaire moyenne $\langle\gamma^2\rangle$ peut être effectué soit en tenant compte de toutes les conformations possibles de la molécule soit en éliminant directement lors du dénombrement des isomères de rotation certaines conformations peu probables car elles exigeraient des tensions interatomiques trop importantes.

Nous avons porté sur le tableau III les valeurs calculées à 25°C de $\langle\gamma^2\rangle$ "toutes conformations" et "conformations permises" de l'éther éthylique pour diverses valeurs de l'énergie de rotation interne ΔE_{CO} (CH_2, CH_2).

De la même manière, nous avons indiqué sur le tableau IV les anisotropies optiques moléculaires moyennes "toutes conformations" et "conformations permises" calculées à 25°C pour les autres éthers oxydes ainsi que pour les polyoxyéthylènes en fonction de différentes valeurs des énergies de rotation interne ΔE_{CC}(CH_2, O) et ΔE_{CC}(O, O) respectivement. L'examen de ces tableaux montre que d'une manière générale $\langle\gamma^2\rangle$ varie assez rapidement en fonction des énergies de rotation interne ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) ΔE_{CC}(CH_2, O) et ΔE_{CC}(O, O). Ainsi, à une variation de l'une de ces énergies de 100 cal.mole^{-1}, par exemple, correspond une variation relativement importante de 4 à 5 % environ de l'anisotropie optique moléculaire moyenne. On peut alors, compte-tenu de l'erreur expérimentale, espérer déterminer avec une précision convenable les diverses différences d'énergies

entre isomères de rotation dans ces composés.

TABLEAU III - Anisotropies optiques moléculaires $\langle\gamma^2\rangle$ calculées "toutes conformations" et "conformations permises" de l'éther éthylique pour diverses valeurs de l'énergie de rotation interne ΔE_{CO} (CH_2, CH_2).

ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) cal.mole^{-1}	$\langle\gamma^2\rangle$ en $\AA^6$ Toutes conformations	$\langle\gamma^2\rangle$ en $\AA^6$ Conformations permises
900	3,3431	3,4064
1 000	3,4832	3,5378
1 100	3,6151	3,6610
1 200	3,7376	3,7755
1 300	3,8502	3,8808

DETERMINATION DES DIFFERENCES D'ENERGIE DE ROTATION INTERNE

1°) ΔE_{CO} (CH_2, CH_2)

Dans l'éther éthylique n'intervient qu'une seule différence d'énergie ; ΔE_{CO} (CH_2, CH_2). L'accord entre l'anisotropie optique moléculaire expérimentale à 25°C et la valeur calculée est obtenue avec ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) = (1 100 ± 150 cal.mole^{-1}) (voir tableaux I et III). Les deux modes de calcul, "toutes conformations" et"conformations permises" conduisent pratiquement à la même valeur de ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) et généralement les résultats obtenus dans ces deux cas sont peu différents avec les molécules de polyoxyéthylènes que nous avons étudiés. Il faut en effet remarquer que dans les P.O.E. la présence d'atomes d'oxygène de faibles rayons de Van der Waals (1,40 $\AA$) fait que les conformations stériquement inacceptables sont relativement peu nombreuses, pour des chaînes courtes, par rapport au nombre total de conformations possibles de la molécule. Par contre, pour les éthers oxydes dont le squelette ne diffère de celui des alcanes normaux que par la présence d'un seul atome d'oxygène , les conformations interdites sont beaucoup plus nombreuses et les résultats obtenus suivant les deux modes de calcul sont assez différents. Les valeurs de ΔE rendant le mieux compte de la réalité sont cependant dans tous les cas celles qui ont été obtenues en n'envisageant que les conformations permises

2°) ΔE_{CC} (CH_2, O)

Deux différences d'énergie de rotation interne doivent être considé-

TABLEAU IV - Valeurs calculées à 25°C de $\langle\gamma^2\rangle$ "toutes conformations" et "conformations permises" d'éthers oxydes (a) et de polyoxyéthylènes(b) pour diverses valeurs des énergies de rotations internes ΔE_{CC} (CH_2, O) et ΔE_{CC} (O, O) respectivement.

COMPOSES	ΔE_{CC} (CH_2, O) cal.mole^{-1}	$\langle\gamma^2\rangle$ en $\AA^6$ Toutes conf.	$\langle\gamma^2\rangle$ en $\AA^6$ conf. permises	ΔE_{CC}(O, O) cal.mole^{-1}	$\langle\gamma^2\rangle$ en $\AA^6$ Toutes conf.	$\langle\gamma^2\rangle$ en $\AA^6$ conf.permises
Ether propylique	0	3,9631	4,1241			
	100	4,1890	4,3629			
	200	4,4258	4,6113			
	300	4,6708	4,8661			
	400	4,9207	5,1238			
	500	5,1720	5,3810			
	600	5,4213	5,6339			
Ethyl butyl éther	0	4,8011	4,9817			
	100	4,9036	5,0853			
	200	5,0105	5,1925			
	300	5,1207	5,3019			
	400	5,2326	5,4120			
	500	5,3447	5,5211			
	600	5,4554	5,6279			
Ether butylique	0	5,9821	6,3073			
	100	6,1958	6,5295			
	200	6,4195	6,7594			
	300	6,6506	6,9938			
	400	6,8860	7,2297			
	500	7,1224	7,4636			
	600	7,3565	7,6923			
Ethylène glycol diméthyl éther				- 500	4,5593	4,5686
				- 400	4,6130	4,6226
				- 300	4,6723	4,6822
				- 200	4,7373	4,7475
				- 100	4,8076	4,8180
				0	4,8829	4,8935
				100	4,9626	4,9733
				200	5,0458	5,0565
Diéthylène glycol diméthyl éther				- 500	6,3256	6,3062
				- 400	6,5282	6,5160
				- 300	6,7527	6,7483
				- 200	6,9991	7,0031
				- 100	7,2666	7,2790
				0	7,5538	7,5764
				100	7,8586	7,8910
				200	8,1777	8,2202
Diéthylène glycol diéthyl éther				- 500	7,5481	7,5950
				- 400	7,8459	7,9052
				- 300	8,1763	8,2496
				- 200	8,5396	8,6285
				- 100	8,9350	9,0409
				0	9,3606	9,4851
				100	9,8131	9,9576
				200	10,288	10,454

a) Ether propylique : ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) = 1100 cal.mole^{-1} (voir paragraphe)
Ethyl butyl éther et éther butylique : ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) = 1100 cal.mole^{-1} ; ΔE_{CC} (CH_2, CH_2) = 600 cal.mole^{-1} (voir paragraphe)

b) ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) = 1100 cal.mole^{-1} (voir paragraphe)

rées dans l'éther propylique : ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) et ΔE_{CC} (CH_2, O). Dans l'éthyl butyl éther et l'éther butylique intervient une rotation supplémentaire analogue à celle qui existe dans les alcanes et dont la différence d'énergie entre forme gauches et trans est connue (11) :

$$\Delta E_{CC} (CH_3, CH_2) \simeq \Delta E_{CC} (CH_2, CH_2) = 600 \text{ cal.mole}^{-1}.$$

L'énergie ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) venant d'être déterminée, la comparaison des anisotropies optiques moléculaires expérimentales et calculées à 25°C permet de déduire ΔE_{CC} (CH_2, O) (voir tableaux I et IV).

3°) ΔE_{CC} (O,O)

Les polyoxyéthylènes ont été caractérisés par deux énergies de rotation interne : ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) et ΔE_{CC} (O, O). La connaissance de ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) suffit pour calculer ΔE_{CC} (O, O) (voir tableaux I et IV).

L'ensemble des valeurs obtenues figure sur le tableau V. Les calculs numériques ont été effectués à l'aide d'une calculatrice IBM 7044.

TABLEAU V - Différences d'énergies de rotation interne dans les éthers oxydes et les les polyoxyéthylènes déterminées à température ordinaire.

COMPOSES	Nombre total de conformations	ΔE_{CO} (CH_2,CH_2) cal.mole^{-1}	ΔE_{CC} (CH_2, O) cal.mole^{-1}	ΔE_{CC} (O, O) cal.mole^{-1}
Ether éthylique	9	1100 ± 150* (1100)**		
Ether propylique	81	"	290 ± 100* (360)**	
Ethyl butyl éther	81	"	200 ± 150* (350)**	
Ether butylique	729	"	100 ± 80* (240)**	
Ethylène glycol diméthyl éther	27	"		-120 ± 100* (-110)**
Diéthylène glycol diméthyl éther	729	"		-290 ± 150* (-275)**
Diéthylène glycol diéthyl éther	6 561	"		-120 ± 80* (-80)**

* conformations permises

** toutes conformations.

La variation thermique théorique de $\langle\gamma^2\rangle$ peut être prévue en fonction des différences d'énergies ΔE ; nous avons cherché à interpréter la variation thermique expérimentale de l'anisotropie optique moléculaire des trois derniers composés du tableau V afin d'affiner la valeur de ΔE_{CC} (0, 0). Les points expérimentaux correspondent aux valeurs suivantes de cette différence d'énergie (voir figures 7, 8 et 9) :

éthylène glycol diméthyl éther -300 cal.mole$^{-1} < \Delta E_{CC}(0,0) < -100$ cal.mole^{-1},
diéthylène glycol diméthyl éther -300 cal.mole$^{-1} < \Delta E_{CC}(0,0) < -200$ cal.mole^{-1},
diéthylène glycol diéthyl éther -200 cal.mole$^{-1} < \Delta E_{CC}(0,0) < -100$ cal.mole^{-1}.

Les valeurs obtenues à 8°C, 25°C, et 40°C (voir figures 7, 8 et 9) sont sensiblement les mêmes, que l'on élimine les conformations interdites ou non. Les valeurs moyennes de ces différences d'énergie de rotation interne ont été portées sur le tableau VI et comparées à celles trouvées par différents auteurs avec d'autres techniques. L'accord est satisfaisant sauf en ce qui concerne ΔE_{CC} (CH_2, 0).

Nous voyons que pour un éther oxyde ou un P.O.E. les conformations gauches sont davantage favorisées lorsque les rotations internes s'effectuent autour des liaisons C-C plutôt qu'autour des liaisons C-O. Ainsi la "flexibilité à l'équilibre" d'une chaîne de P.O.E. en solution, c'est-à-dire la population relative des diverses formes gauches très repliées, serait due essentiellement semble-t-il aux rotations internes autour des liaisons C-C.

TABLEAU VI - Comparaison des valeurs expérimentales des différences d'énergie de rotation interne.

$\Delta E_{CO}(CH_2,CH_2)$ cal.mole^{-1}	$\Delta E_{CC}(CH_2, 0)$ cal.mole^{-1}	ΔE_{CC} (0, 0) cal.mole^{-1}	Référence	Technique
1100 ± 150	195 ± 100	-180 ± 150	Cette étude	D.R.D.
1200 à 1700		-430 à -390	(18)	Viscosité
900		-400	(26)	Moment dipolaire
	0 à -500		(36)	
	-200		(37)	Viscosité et moment dipolaire

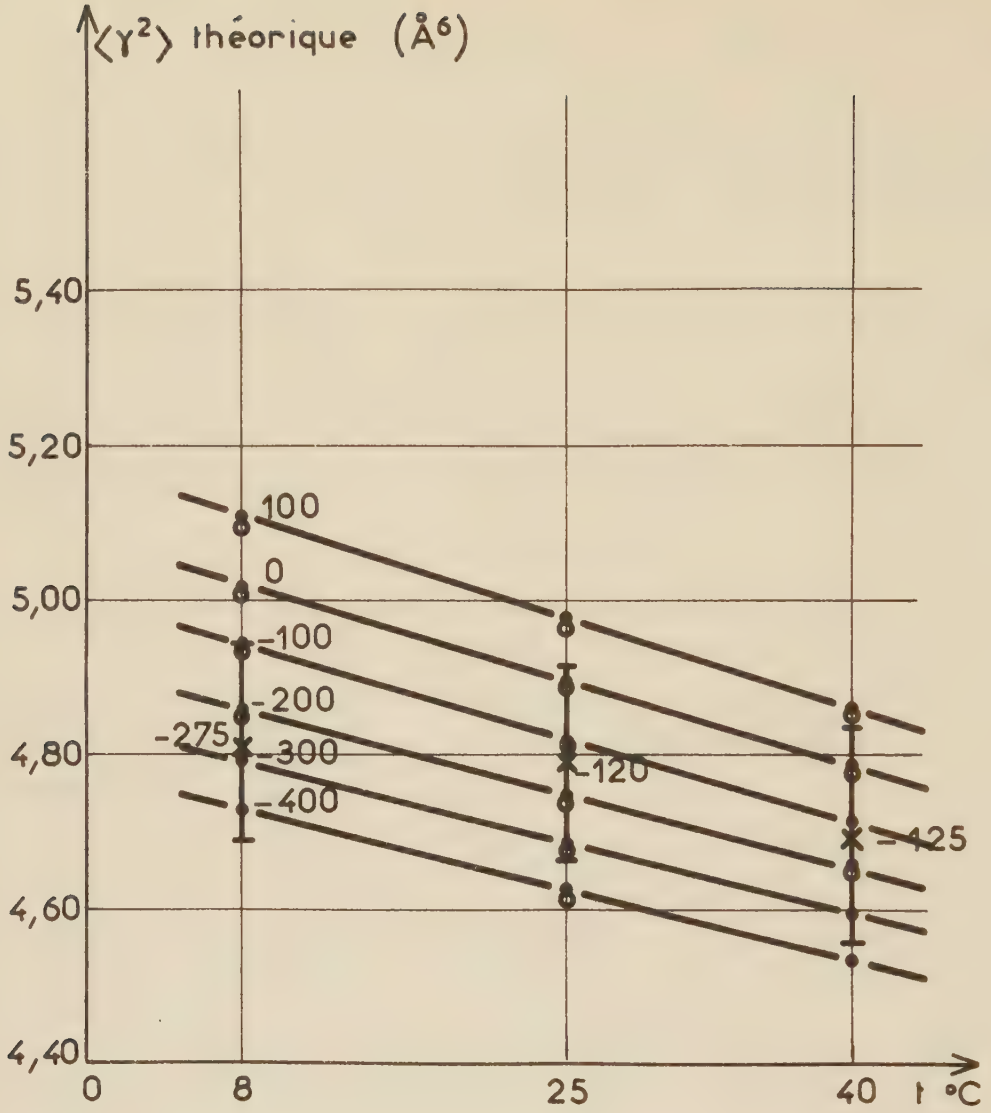


Fig. 7 Ethylène glycol diméthyl éther. Courbes théoriques relatives à diverses valeurs de ΔE_{CC} (0,0) en cal.mole^{-1} avec

$$\Delta E_{CO} (CH_2, CH_2) = 1100 \text{ cal.mole}^{-1}$$

- • Conformations permises.
- o Toutes conformations.
- ⊥ Point expérimental accompagné de son domaine d'erreur.

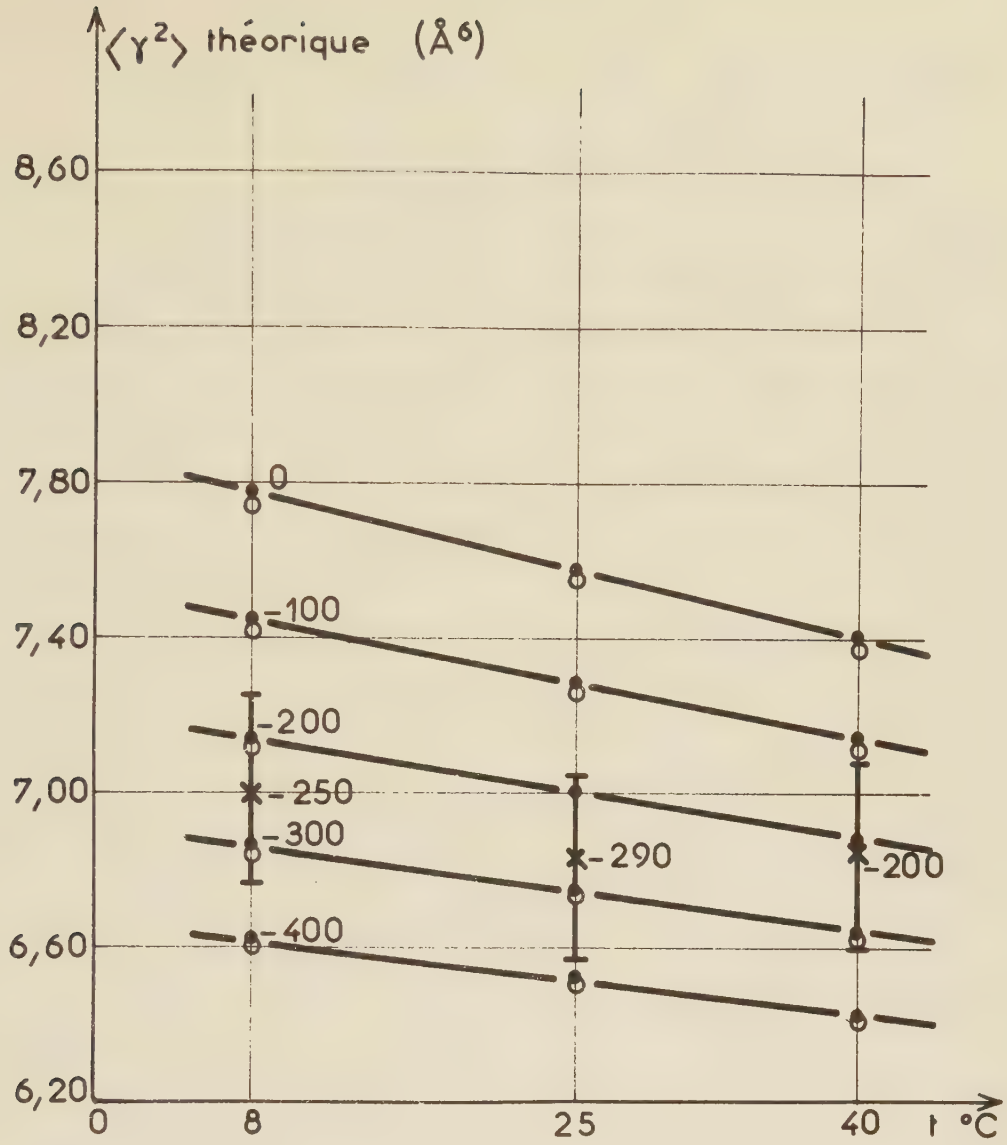


Fig. 8 Diéthylène glycol diméthyl éther. Courbes théoriques relatives à diverses valeurs de ΔE_{CC} (0,0) en cal.mole^{-1} avec

$$\Delta E_{CC} (CH_2, CH_2) = 1100 \text{ cal.mole}^{-1}$$

- ● Conformations permises.
- ○ Toutes conformations.
- ⊥ Point expérimental accompagné de son domaine d'erreur.

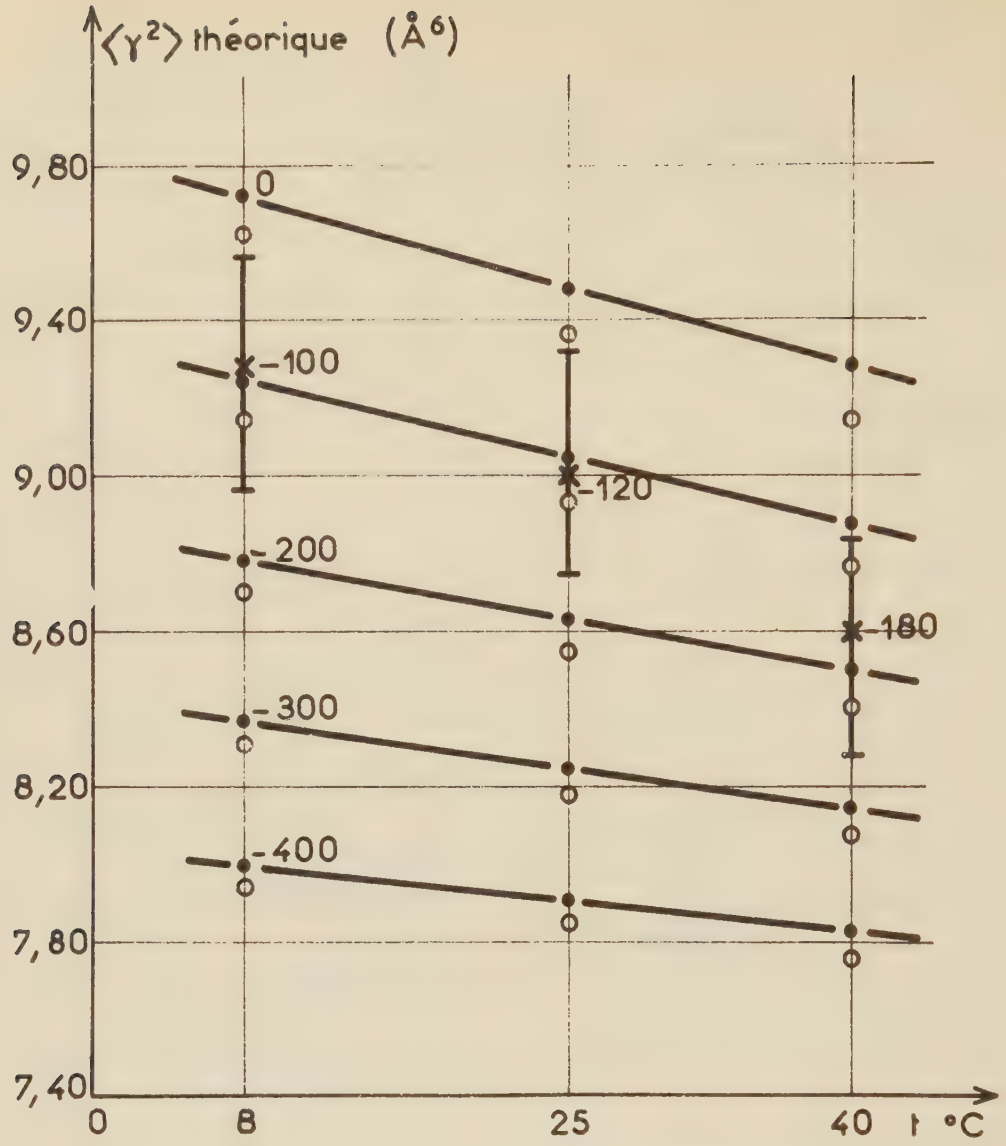


Fig. 9 Diéthylène glycol diéthyl éther. Courbes théoriques relatives à diverses valeurs de ΔE_{CC} (0,0) en cal.mole^{-1} avec

ΔE_{CO} (CH_2, CH_2) = 1100 cal.mole^{-1}

● Conformations permises.

○ Toutes conformations.

Point expérimental accompagné de son domaine d'erreur

COMPARAISON AVEC LES DIFFERENCES D'ENERGIES DE ROTATION INTERNE THEORIQUES

GORIN et MONNERIE (38) ont récemment calculé les énergies d'interaction de Van der Waals entre atomes et groupes d'atomes non liés dans les polyoxyéthylènes à l'aide des fonctions d'énergie potentielle de SCOTT et SCHERAGA (39). Dans certains cas, il a été tenu compte d'une énergie d'interaction dipolaire. Ces auteurs ont trouvé les résultats suivants :

$$\Delta E_{CO}\ (CH_2,\ CH_2) = +\ 1060\ \text{cal.mole}^{-1}$$

$$\Delta E_{CC}\ (O,\ O) \simeq 0 \text{ à } +\ 50\ \text{cal.mole}^{-1}$$

La première de ces valeurs est en excellent accord avec la différence d'énergie expérimentale ; la seconde cependant est en contradiction assez sensible en grandeur et en signe avec l'expérience. Ce léger désaccord peut être partiellement expliqué de la manière suivante. Dans le premier cas ($\Delta E_{CO}\ (CH_2,CH_2)$), il n'intervient pas de terme d'interaction dipole permanent -dipole permanent dans le calcul théorique de ΔE et pour rendre compte de la différence d'énergie entre deux isomères on ne fait appel qu'aux seules forces de dispersion. La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales est satisfaisante. Dans le second cas ($\Delta E_{CC}\ (O,\ O)$), il faut ajouter à l'énergie de dispersion une énergie dipolaire, laquelle joue un rôle important sur l'énergie de rotation interne. Or, l'énergie dipolaire est particulièrement sensible au choix de la distance entre dipole supposés ponctuels, mais il est difficile de localiser ceux-ci avec précision. Le calcul cité a été fait en supposant que les dipoles se trouvaient au centre des liaisons C-O ; certains auteurs proposent aussi de les placer à la limite des rayons de covalence des atomes (40).

CONCLUSION

Les paramètres énergétiques définissant la rotation interne des éthers oxydes et des polyoxyéthylènes ont été déterminés par Diffusion Rayleigh Dépolarisée. La précision expérimentale est comparable à celle obtenue à l'aide de techniques différentes : on peut d'ailleurs espérer améliorer cette précision en étudiant la variation thermique de l'intensité diffusée dépolarisée dans un domaine de température plus étendu que celui de ces premières expériences. On montre sur cet exemple que la D.R.D. appliquée à l'étude de chaînes courtes peut fournir des renseignements intéressants sur la "flexibilité à l'équilibre" des polymères en solution.

Deuxième Partie

CALCUL MATRICIEL DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE : CAS DES ALCANES NORMAUX

ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE MOYENNE D'ALCANES NORMAUX

-:-:-:-:-:-:-:-

INTRODUCTION

On sait que les propriétés conformationnelles des chaînes moléculaires font appel à des phénomènes coopératifs unidimensionnels qui peuvent être étudiés selon le modèle généralisé d'ISING (41). Une telle adaptation est fondée sur la théorie des isomères de rotation élaborée essentiellement (42) par VOLKENSTEIN et ses collaborateurs (8) et selon laquelle chaque liaison de la chaîne peut tourner autour de la liaison adjacente en adoptant un certain nombre de positions discrètes de rotations internes. Dans l'étude des conformations des chaînes réelles il est nécessaire de prendre en considération les interactions au cours des rotations internes de liaisons voisines comme l'ont montré BIRSHTEIN et PTITSYN (43), LIFSON (44), NAGAI (25) puis HOEVE (45) dans de nombreuses études sur le moment dipolaire et les dimensions moyennes de molécules linéaires. Tous ces traitements sont applicables dans l'approximation de chaînes suffisamment longues. Cependant de récents progrès théoriques dus à FLORY (46), puis FLORY et JERNIGAN (47) permettent actuellement le calcul exact des grandeurs invoquées précédemment quelle que soit la longueur de la chaîne. Le calcul de l'anisotropie optique moléculaire moyenne $\langle\gamma^2\rangle$ doit être naturellement effectué compte tenu de l'interdépendance des angles de rotations internes de liaisons immédiatement voisines. Il est difficile cependant, de faire intervenir de telles corrélations dans la méthode d'énumération directe[‡] (10) (48) (49) de toutes les conformations de la molécule utilisée jusqu'alors (49). Cette méthode permet actuellement de traiter des chaînes d'alcanes possédant au maximum une cinquantaine d'atomes de carbone environ (48). Il est évident que ce procédé de calcul est convenable pour des molécules relativement courtes mais devient long et fastidieux[‡] dès que la chaîne s'allonge. Par contre, il est possible d'exprimer l'anisotropie optique moléculaire moyenne sous une forme plus simple

---

[‡] Ainsi pour une molécule d'alcane comportant n liaisons C-C, chacune d'elles pouvant occuper trois positions privilégiées dans l'espace, le nombre total d'isomères de rotation est de 3^{n-2}.

à l'aide d'un calcul matriciel, dans lequel on peut facilement introduire des corrélations de rotations internes et qui est utilisable quelle que soit la longueur de la chaîne et mieux adapté à la programmation des résultats numériques.

Depuis quelques années en effet, la méthode matricielle a été largement développée dans le traitement des dimensions moyennes des molécules en chaînes (44) (25) (43) (45) (50) (46) (47) et le but de cette étude est de présenter l'adaptation des résultats obtenus dans ces domaines (46) (47) au calcul de l'anisotropie optique moléculaire moyenne de molécules simples comme les alcanes normaux. Ainsi, nous utiliserons dans ce travail certains résultats théoriques obtenus récemment par FLORY et JERNIGAN (47) dans l'étude de la quatrième puissance $\langle R^4 \rangle$ de la distance entre les extrémités de molécules linéaires. Cependant la formulation de notre calcul, les développements qui suivent et l'interprétation des résultats expérimentaux diffèrent de ceux que JERNIGAN et FLORY (51) ont présenté très récemment sur le même sujet. Un autre traitement de ce problème vient aussi d'être effectué indépendamment par NAGAI (52).

EXPRESSION DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE MOYENNE

Soit un système de coordonnées cartésiennes lié à chaque liaison j de la molécule et défini de la même manière que sur la figure 3.

Nous supposerons que dans les molécules d'alcanes $\theta_j = \theta$ quelle que soit la liaison j considérée dans la molécule et choisirons ϕ_j nul pour la conformation trans.

Le passage du $(j+1)^{eme}$ système de coordonnées au j^{eme} s'effectue à l'aide d'une matrice de changement d'axes $\underline{T}_j$.

$$\underline{T}_j = \begin{vmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta\cos\phi_j & -\alpha\cos\phi_j & \sin\phi_j \\ \beta\sin\phi_j & -\alpha\sin\phi_j & -\cos\phi_j \end{vmatrix} \quad \text{où} \quad \alpha = \cos\theta \quad \beta = \sin\theta. \quad (22)$$

L'anisotropie optique moléculaire γ^2 d'une configuration rigide de la molécule est donnée par l'équation (1) mais nous avons montré (voir appendices I) qu'elle s'exprime aussi en fonction des composantes du tenseur d'anisotropie optique moléculaire $\underline{\gamma}$ ($\underline{\gamma} = \underline{\alpha} - \bar{\alpha}\,\underline{E}_3$; $\underline{\alpha}$ tenseur de polarisabilité optique moléculaire ; $\bar{\alpha}$ polarisabilité optique moyenne de la molécule, $\underline{E}_3$ matrice unité.

d'ordre 3) par :

$$\gamma^2 = \frac{3}{2} \text{ trace } \underline{\gamma}^2 \qquad (23)$$

Nous admettrons (20) (53) que le tenseur d'anisotropie optique moléculaire $\underline{\gamma}$ s'obtient par sommation sur l'ensemble des liaisons j de la molécule des tenseurs d'anisotropie optique de liaison. Pour des liaisons à symétrie de révolution on a (49) (21)

$$\underline{\gamma} = \frac{1}{3} \sum_j \gamma_j \underline{F}_j \qquad (24)$$

où

$$\underline{F}_j = \underline{T}_1 \underline{T}_2 \cdots \underline{T}_{j-1} \underline{F} \underline{T}_{j-1}^{-1} \cdots \underline{T}_2^{-1} \underline{T}_1^{-1} \quad , \quad \underline{F} = \begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} , \qquad (25)$$

et $\gamma_j = \alpha_{/\!/}^j - \alpha_{\perp}^j$

La grandeur γ_j est rappelons-le, l'anisotropie optique de la liaison j, $\alpha_{/\!/}^j$ et $\alpha_{\perp}^j$ sont les polarisabilités optiques principales parallèlement et perpendiculairement à cette liaison. Le tenseur $\underline{\gamma}$ est exprimé ici dans un système arbitraire de coordonnées rectangulaires attaché à la première liaison C-C de la chaîne. Il est évident en effet que l'équation (23) demeure valable quel que soit le système d'axes choisi, la trace de $\underline{\gamma}^2$ étant un invariant tensoriel.

L'équation (24) nous permet d'écrire

$$\underline{\gamma}^2 = \frac{1}{9} \sum_{j,k} \gamma_j \gamma_k \underline{F}_j \underline{F}_k . \qquad (26)$$

La trace d'un produit de matrices demeure inchangée par permutation circulaire des facteurs, par suite :

$$\text{trace } \underline{F}_j \underline{F}_k = \text{trace } \underline{F} \underline{T}_{jk} \underline{F} \underline{T}_{jk}^{-1} \qquad (27)$$

où $\underline{T}_{jk}$ représente une matrice permettant d'effectuer le passage du $k^{ème}$ système de coordonnées au $j^{ème}$ et réciproquement. Ainsi suivant que j est inférieur, supérieur ou égal à k nous avons les équations (28) où $\underline{E}_3$ est la matrice unité d'ordre 3. La transformation définie par la matrice $\underline{T}_{jk}$ étant orthogonale, nous avons $\underline{T}_{jk}^* = \underline{T}_{jk}^{-1}$, l'astérisque indiquant qu'il s'agit de la matrice transposée.

$$j < k \quad \underline{T}_{jk} = \underline{T}_j \underline{T}_{j+1} \cdots \underline{T}_{k-1}$$

$$j > k \quad \underline{T}_{jk} = \underline{T}_k \underline{T}_{k+1} \cdots \underline{T}_{j-1} \qquad (28)$$

$$j = k \quad \underline{T}_{jk} = \underline{T}_{jj} = \underline{E}_3$$

Si nous posons :

$$\underline{F} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \qquad (29)$$

il est facile de montrer dans ces conditions que :

$$\text{trace } \underline{F}_j \underline{F}_k = 3(3\cos^2 \theta^{jk} - 1) \qquad (27')$$

θ^{jk} représentant l'angle entre les liaisons j et k. Compte tenu des relations (26) et (27') l'équation (23) devient :

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \gamma_j \gamma_k (3 \cos^2 \theta^{jk} - 1). \qquad (30)$$

Des expressions équivalentes ont été obtenues par d'autres auteurs (20) (5) (54). Nous supposerons que dans les molécules d'alcanes tous les angles de valence sont tétraédriques. Dans ces conditions, on montre (55) (21) (10) que du point de vue de l'anisotropie optique tout se passe comme si la chaîne était uniquement constituée de liaisons C-C possédant chacune une anisotropie optique égale à $\Gamma = \gamma_{CC} - 2\,\gamma_{CH}$ (γ_{CC} et γ_{CH} représentant respectivement les anisotropies optiques des liaisons C-C et C-H). En faisant apparaître les termes j = k nous pouvons alors écrire la valeur moyenne de l'équation (30) sous la forme :

$$\langle \gamma^2 \rangle = \frac{\Gamma^2}{2} \left[3n + 6 \left(\sum_{j<k} \langle \cos^2 \theta^{jk} \rangle \right) - n^2 \right]. \qquad (31)$$

expression dans laquelle la sommation s'effectue sur l'ensemble des liaisons C-C de la molécule et où n représente leur nombre.

La valeur moyenne du carré du cosinus de l'angle entre les éléments j et k de la chaîne a été effectuée par KUHN et GRÜN (3) ainsi que par STUART et PETERLIN (4) en admettant la totale indépendance des orientations des chaînons. Quelques années plus tard ces calculs furent repris par BENOIT (5) sur un modèle de chaîne plus proche de la réalité ; les rotations des liaisons sur le cône de valence bien qu'indépendantes les unes des autres étaient cette fois-ci limitées soit par interactions soit par empêchement stérique. Plus récemment,

SMITH (54) a calculé l'anisotropie optique moléculaire moyenne d'une chaîne du réseau "diamant" dans laquelle chaque segment successif peut adopter, avec une égale probabilité, trois positions privilégiées dans l'espace. Cependant ces modèles ne peuvent convenir pour des chaînes réelles dans lesquelles l'interdépendance des rotations internes autour des liaisons du squelette joue un rôle important dans leurs conformations (56) (57) (58). C'est pourquoi en 1959, LIFSON (44), NAGAI (25) ainsi que BIRSTEIN et PTITSYN (43), puis HOEVE (45) présentèrent une méthode de calcul prenant en considération les interactions au cours de rotations autour de deux ou plusieurs liaisons consécutives du squelette. C'est suivant un procédé de calcul analogue à celui des auteurs précédents que nous calculerons la valeur moyenne de $\cos^2 \theta^{jk}$. Si nous définissons pour chaque liaison j de la chaîne un vecteur unitaire $\underline{x}_j$ porté par la liaison et représenté dans son propre système de coordonnées par :

$$\underline{x}_j = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} ,$$

le carré du produit scalaire intervenant dans l'équation (31) devient (49) :

$$\cos^2 \theta^{jk} = (\underline{x}_j^* \, \underline{T}_j \underline{T}_{j+1} \cdots \underline{T}_{k-1} \underline{x}_k)^2 = \left[\underline{T}_j \underline{T}_{j+1} \cdots \underline{T}_{k-1}\right]^2_{11} \qquad (32)$$

où $\underline{x}_j^*$ représente le vecteur ligne transposé de $\underline{x}_j$ et les indices à l'extérieur de la parenthèse indiquent qu'il s'agit de l'élément 1,1 du produit de matrices. Une manière élégante de séparer les variables, c'est-à-dire de grouper ensemble les termes de même indice, est due à NAGAI (59). Cet auteur remarque en effet que le produit des éléments 1,1 de deux matrices peut être exprimé comme l'élément 1,1 de leur produit direct désigné ici par le signe $\underline{\times}$ (voir définition en appendice II)soit :

$$\cos^2 \theta^{jk} = (\underline{x}_j^* \underline{\times} \underline{x}_j^*) \, (\underline{T}_j \underline{T}_{j+1} \cdots \underline{T}_{k-1}) \underline{\times} (\underline{T}_j \underline{T}_{j+1} \cdots \underline{T}_{k-1}) \, (\underline{x}_k \underline{\times} \underline{x}_k) \qquad (32')$$

ou encore

$$\cos^2 \theta^{jk} = (\underline{x}_j^* \underline{\times} \underline{x}_j^*)(\underline{T}_j \underline{\times} \underline{T}_j)(\underline{T}_{j+1} \underline{\times} \underline{T}_{j+1}) \cdots (\underline{T}_{k-1} \underline{\times} \underline{T}_{k-1})(\underline{x}_k \underline{\times} \underline{x}_k). \qquad (32'')$$

L'équation (31) peut alors s'écrire :

$$\langle\gamma^2\rangle = \frac{\Gamma^2}{2}\left[3n + 6\left(\sum_{j<k}(\underline{x}_j^* \times \underline{x}_j^*) < (\underline{T}_j \times \underline{T}_j)(\underline{T}_{j+1} \times \underline{T}_{j+1}) \cdot\cdot \right.\right.$$

$$\left.\left. \cdots (\underline{T}_{k-1} \times \underline{T}_{k-1}) > (\underline{x}_k \times \underline{x}_k)\right) - n^2\right] \qquad (33)$$

INTERDEPENDANCE DES ROTATIONS INTERNES

1 - *Corrélations entre les rotations internes de liaisons plus proches voisines*

Avant d'aborder le calcul de la moyenne figurant dans l'équation (33) nous expliciterons quelques résultats encore récents (46) (47) (45) concernant la statistique des rotations interdépendantes. Chaque configuration de la chaîne est décrite par une série d'angles de rotation interne $\phi_2, \phi_3, \ldots \phi_{n-1}$ attachés à chacune des liaisons successives[‡] du squelette carboné. Suivant le modèle des isomères de rotation (8) nous admettrons que chacune de ces liaisons peut adopter un même nombre fini m d'états discrets d'angles de rotation interne : $\phi_j^{(1)}, \phi_j^{(2)}, \ldots \phi_j^{(m)}$; ces angles correspondant aux valeurs minimales de la fonction d'énergie potentielle de la liaison considérée.

Nous considèrerons qu'en première approximation l'énergie potentielle associée à la rotation interne d'une liaison donnée dépend de l'état de rotation de cette liaison et de celui de sa plus proche voisine. Représentons par $E_j(\phi_{j-1}, \phi_j)$ la contribution de la $j^{ème}$ liaison à l'énergie totale de la molécule (lorsque les angles de rotation interne autour de la $j-1^{ème}$ et $j^{ème}$ liaison sont ϕ_{j-1} et ϕ_j respectivement) et posons à la température absolue T d'expérience :

$$u_j(\phi_{j-1}, \phi_j) = e^{-\frac{E_j(\phi_{j-1}, \phi_j)}{kT}}$$ k (constante de Boltzman)

nous voyons que :

$$u_1(\phi_1) = u_n(\phi_{n-1}, \phi_n) = 1 .$$

---

‡ Compte tenu de la définition de ϕ_j on peut remarquer que les angles ϕ_1 et ϕ_n ne sont pas définis. Ce point est cependant sans importance comme cela peut être vu en considérant la relation (33).

Dans ces conditions, le poids statistique d'une conformation donnée de la molécule pourra s'écrire comme un produit (44) (46) :

$$P = u_2(\phi_2)\, u_3(\phi_2,\phi_3) \ldots u_{n-1}(\phi_{n-2}, \phi_{n-1}) \qquad (34)$$

de poids statistiques $u_j(\phi_{j-1}, \phi_j)$.

Nous avons schématisé par des lignes pointillées, sur la fig. 10, les interactions qui interviennent au cours des rotations internes autour des liaisons 2 et 3 de la chaîne et par suite dans les poids statistiques $u_2(\phi_2)$ et $u_3(\phi_2,\phi_3)$ correspondants.

Il s'agit d'interactions entre groupes d'atomes séparés par trois et quatre liaisons du squelette de la molécule puisque nous avons admis qu'en pre-

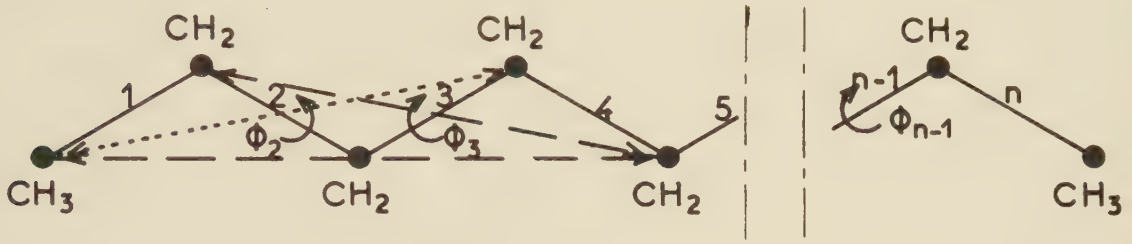


Figure 10

mière approximation l'angle de rotation interne d'une liaison donnée dépendait de l'état de rotation de cette liaison ainsi que de celui de sa plus proche voisine.

La somme d'états Z de la chaîne s'obtiendra par sommation de P sur l'ensemble des conformations de la molécule. Soit :

$$Z = \sum_{\phi_2,\phi_3,\ldots,\phi_{n-1}} u_2(\phi_2)\, u_3(\phi_2,\phi_3) \ldots u_{n-1}(\phi_{n-2}, \phi_{n-1}). \qquad (35)$$

On doit noter à ce sujet que le calcul mathématique de la forme de la fonction d'énergie potentielle associée à la rotation interne d'une liaison don-

née de la chaîne est délicat et difficile. Mais on peut remarquer que l'intervalle d'angle de rotation interne situé près des maxima de cette fonction (c'est-à-dire des barrières de potentiel) correspond à un très faible poids statistique pour la conformation équivalente de la molécule. Aussi la fonction continue de l'angle de rotation interne peut-elle être remplacée avec une bonne approximation par un nombre limité m de puits étroits de différentes profondeurs et situés dans les minima de la fonction d'énergie potentielle de la liaison considérée. Ainsi se trouvent justifiées, dans l'équation (35), les diverses sommations sur l'ensemble des m valeurs de chacun des angles $\phi_2, \phi_3 \cdots \phi_{n-1}$ de rotation interne liés à chaque liaison de la chaîne.

Ceci revient à traiter une chaîne linéaire comme un mélange en équilibre d'isomères de rotation ; hypothèse que nous verrons de développer plus en détails.

Toutes les valeurs possibles du poids statistique $u_j(\phi_{j-1}, \phi_j)$ peuvent être représentés dans une matrice $\underline{U}_j$ d'ordre m × m dans laquelle les états de rotation de la liaison j-1 sont indexés suivant les lignes et ceux de la liaison j suivant les colonnes :

$$\underline{U}_j = \begin{vmatrix} u_j(\phi_{j-1}^{(1)}, \phi_j^{(1)}) \cdots u_j(\phi_{j-1}^{(1)}, \phi_j^{(m)}) \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ u_j(\phi_{j-1}^{(m)}, \phi_j^{(1)}) \cdots u_j(\phi_{j-1}^{(m)}, \phi_j^{(m)}) \end{vmatrix} . \qquad (36)$$

Définissons une matrice diagonale $\underline{U}_2 = \text{diag}\,(u_2(\phi_2^{(1)}), u_2(\phi_2^{(2)}) \cdots u_2(\phi_2^{(m)}))$ dont les m éléments sont disposés suivant la diagonale principale et désignons par $\underline{1}_m$ le vecteur colonne d'ordre m × 1 dont tous les éléments sont égaux à l'unité et par $\underline{1}^*_m$ le vecteur ligne transposé.

La relation (35) devient alors :

$$Z = \underline{1}^*_m \, \underline{U}_1 \, \underline{U}_2 \cdots \underline{U}_{n-1} \, \underline{1}_m \qquad (37)$$

si l'on introduit pour sa commodité dans les calculs ultérieurs la matrice $\underline{U}_1 = \underline{E}_m$ où $\underline{E}_m$ est la matrice unité d'ordre m. Nous retrouvons ainsi le résultat de FLORY (46).

La valeur moyenne d'un produit de deux fonctions $f_j f_{j+1} = f(\phi_j)\, f(\phi_{j+1})$ d'angles consécutifs ϕ_j et ϕ_{j+1} de rotation interne est obtenue par :

$$\langle f_j\ f_{j+1}\rangle = Z^{-1}\sum_{\phi_2,\phi_3,\ldots\phi_{n-1}} u_2(\phi_2)\ u_3(\phi_2,\phi_3)\ldots u_j(\phi_{j-1},\ \phi_j) f_j u_{j+1}(\phi_j,\ \phi_{j+1})$$

$$\cdot\ f_{j+1} u_{j+2}(\phi_{j+1}\phi_{j+2})\ldots u_{n-1}(\phi_{n-2},\phi_{n-1}) \qquad (38)$$

soit, si l'on définit des matrices diagonales d'ordre m × m, $\underline{F}_j$ et $\underline{F}_{j+1}$ dans lesquelles les m valeurs de chacune des fonctions f (ϕ_j) et f (ϕ_{j+1}) sont respectivement situées le long des diagonales :

$$\langle f_j\ f_{j+1}\rangle = Z^{-1}\ \underline{1}^{*}_{m}\ \underline{U}_1\ \underline{U}_2\ldots\underline{U}_j\ \underline{F}_j\ \underline{U}_{j+1}\ \underline{F}_{j+1}\ \underline{U}_{j+2}\ldots\underline{U}_{n-1}\ \underline{1}_m \qquad (39)$$

où $\underline{U}_1 = \underline{E}_m$ comme précédemment.

Nous sommes maintenant en mesure d'évaluer la moyenne d'un produit de matrices $\underline{T} \times \underline{T}$ tel qu'il apparait dans l'équation (33). La matrice $\underline{T}_j \times \underline{T}_j$ peut s'écrire après développement :

$$\underline{T}_j \times \underline{T}_j = \begin{vmatrix} t_{11}(\phi_j)\ldots t_{19}(\phi_j) \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ t_{91}(\phi_j)\ldots t_{99}(\phi_j) \end{vmatrix} \qquad (40)$$

et on peut noter que la probabilité d'obtenir la valeur ϕ_j de l'angle de rotation interne pour l'élément t_j ; $\mu\nu = t\ \mu\nu(\phi_j)$ ($\mu,\nu = 1,2,\ldots.9$) de la matrice précédente est proportionnelle à :

$$Z^{-1}\left(u_2(\phi_2)\ u_3(\phi_2,\phi_3)\ldots u_j(\phi_{j-1},\ \phi_j) t_{j\ ;\mu\nu}\ u_{j+1}(\phi_j,\ \phi_{j+1})\ldots u_{n-1}(\phi_{n-2},\phi_{n-1})\right) \qquad (41)$$

soit, après extension à l'ensemble des éléments de la matrice $\underline{T}_j \times \underline{T}_j$ et sommation sur toutes les variables :

$$\langle \underline{T}_j \times \underline{T}_j\rangle = Z^{-1}\sum_{\phi_2,\phi_3,\ldots\phi_{n-1}} \left(u_2(\phi_2).\underline{E}_9\right)\left(u_3(\phi_2,\phi_3).\underline{E}_9\right)\ldots\left(u_j(\phi_{j-1},\phi_j).\underline{E}_9\right) \qquad (42)$$

$$\cdot\left(\underline{T}_j \times \underline{T}_j\right)\left(u_{j+1}(\phi_j,\phi_{j+1}).\underline{E}_9\right)\ldots\left(u_{n-1}(\phi_{n-2},\phi_{n-1}).\underline{E}_9\right)$$

où $\underline{E}_9$ est la matrice unité d'ordre 9. La réduction de la somme s'effectue de la même manière que pour l'équation (38) et après introduction du terme

$\underline{U}_1 \times \underline{E}_9 = \underline{E}_m \times \underline{E}_9 = \underline{E}_{9m}$ il vient :

$$\langle \underline{T}_j \times \underline{T}_j \rangle = Z^{-1}(\underline{1}^*_m \times \underline{E}_9)(\underline{U}_1 \times \underline{E}_9)(\underline{U}_2 \times \underline{E}_9)\ldots(\underline{U}_j \times \underline{E}_9)$$

$$\|\underline{T}_j \times \underline{T}_j\| \ (\underline{U}_{j+1} \times \underline{E}_9)\ldots(\underline{U}_{n-1} \times \underline{E}_9)(\underline{1}_m \times \underline{E}_9) \qquad (43)$$

Dans l'équation (43) $\|\underline{T}_j \times \underline{T}_j\|$ représente une matrice pseudodiagonale d'ordre 9m × 9m dans laquelle les "éléments" sont les m matrices $\underline{T}_j \times \underline{T}_j$ correspondant aux m valeurs possibles de l'angle de rotation interne ϕ_j ;

$$\|\underline{T}_j \times \underline{T}_j\| = \begin{vmatrix} \underline{T}_j^{(1)} \times \underline{T}_j^{(1)} & & & \\ & \underline{T}_j^{(2)} \times \underline{T}_j^{(2)} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \underline{T}_j^{(m)} \times \underline{T}_j^{(m)} \end{vmatrix} \qquad (44)$$

et le produit direct $\underline{U}_j \times \underline{E}_9$ peut s'écrire :

$$\underline{U}_j \times \underline{E}_9 \begin{vmatrix} u_j(\phi_{j-1}^{(1)}, \phi_j^{(1)}).\underline{E}_9 & \cdots & u_j(\phi_{j-1}^{(1)}, \phi_j^{(m)}).\underline{E}_9 \\ \vdots & & \vdots \\ u_j(\phi_{j-1}^{(m)}, \phi_j^{(1)}).\underline{E}_9 & \cdots & u_j(\phi_{j-1}^{(m)}, \phi_j^{(m)}).\underline{E}_9 \end{vmatrix} \qquad (45)$$

Par extension directe de cette méthode on peut calculer la valeur moyenne d'un produit de matrices $\underline{T} \times \underline{T}$ et par suite la somme qui apparait dans l'équation (33) peut être exprimée par (47) :

$$\sum_{j<k} \langle \cos^2 \theta^{jk} \rangle = Z^{-1} \sum_{j<k} (\underline{x}_j^* \times \underline{x}_j^*)(\underline{1}_m^* \times \underline{E}_9)(\underline{U}_1 \times \underline{E}_9)(\underline{U}_2 \times \underline{E}_9)\ldots(\underline{U}_{j-1} \times \underline{E}_9)$$

$$\cdot(\underline{U}_j \times \underline{E}_9)\|\underline{T}_j \times \underline{T}_j\|(\underline{U}_{j+1} \times \underline{E}_9)\|\underline{T}_{j+1} \times \underline{T}_{j+1}\|\ldots(\underline{U}_{k-1} \times \underline{E}_9)\|\underline{T}_{k-1} \times \underline{T}_{k-1}\|$$

$$\cdot(\underline{U}_k \times \underline{E}_9)(\underline{U}_{k+1} \times \underline{E}_9)\ldots(\underline{U}_{n-1} \times \underline{E}_9)(\underline{1}_m \times \underline{E}_9)(\underline{x}_k \times \underline{x}_k) \qquad (46)$$

La double sommation intervenant dans cette dernière équation a été effectuée par FLORY et JERNIGAN (47) dans l'étude de la quatrième puissance de la distance entre les extrémités de molécules linéaires. Ces auteurs ont montré qu'elle pouvait être exactement obtenue par multiplications successives d'une série de matrices $\underline{H}_j$, une pour chaque liaison de la chaîne.

L'équation (33) peut alors s'écrire après incorporation de ce résultat :

$$\langle \gamma^2 \rangle = \frac{\Gamma^2}{2} \left[3n + 6\, Z^{-1} (\underline{l}^*_m \; 00\ldots0)\, \underline{H}_1 \underline{H}_2 \cdots \underline{H}_{n-1} \begin{vmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \underline{l}_m \times \underline{x}_n \times \underline{x}_n \\ \underline{l}_m \end{vmatrix} - n^2 \right] \qquad (47)$$

où :

$$\underline{H}_j = \begin{vmatrix} \underline{U}_j & (\underline{U}_j \times \underline{x}^*_j \times \underline{x}^*_j) & \| \underline{T}_j \times \underline{T}_j \| & \underline{0} \\ \underline{0} & (\underline{U}_j \times \underline{E}_9) \cdot & \| \underline{T}_j \times \underline{T}_j \| & \underline{U}_j \times \underline{x}_j \times \underline{x}_j \\ \underline{0} & \underline{0} & & \underline{U}_j \end{vmatrix} . \qquad (48)$$

La matrice $\underline{H}_j$ est d'ordre 11m × 11m et les $\underline{0}$ dans cette relation sont des matrices nulles d'ordre convenable. Le produit de matrices $\underline{H}$ dans l'équation (47) est multiplié à gauche par un vecteur ligne comprenant le vecteur $\underline{l}^*_m$ suivi par 10m zéros et à droite par un vecteur colonne comprenant m zéros suivis des vecteurs $\underline{l}_m \times \underline{x}_n \times \underline{x}_n$ et $\underline{l}_m$.

La formule (47) permet, en faisant choix d'un modèle ; le calcul de l'anisotropie optique moléculaire moyenne d'alcanes normaux quelle que soit la longueur de la chaîne. Nous utiliserons successivement le modèle classique de potentiel tripériodique de rotation interne lié à chacune des liaisons C-C de la chaîne puis un modèle plus élaboré comportant cinq puits de potentiels et récemment proposé par SCOTT et SCHERAGA (60) ainsi que par ABE, JERNIGAN et FLORY (58).

a - Modèle à trois puits de potentiels -

La configuration moléculaire de la chaîne est décrite à l'aide de la théorie des isomères de rotation, chaque liaison C-C introduisant trois isomères. Ils correspondent aux positions trans t à $\phi = 0°$ et gauches g et g' aux angles $\phi = +120$ et $-120°$ respectivement. On doit noter cependant que certains

auteurs (61) (58) (62) (63) ont trouvé des angles légèrement plus faibles pour les positions gauches.Nous envisagerons ces nouvelles valeurs lors des applications numériques. Nous avons représenté dans le plan de la figure 11 quatre liaisons consécutives de la chaîne d'alcane (allant de j-2 à j+1). La conformation trans sera choisie comme état de référence et arbitrairement affectée d'un poids statistique de 1. Au cours de rotations gauches g ou g' autour de la liaison j

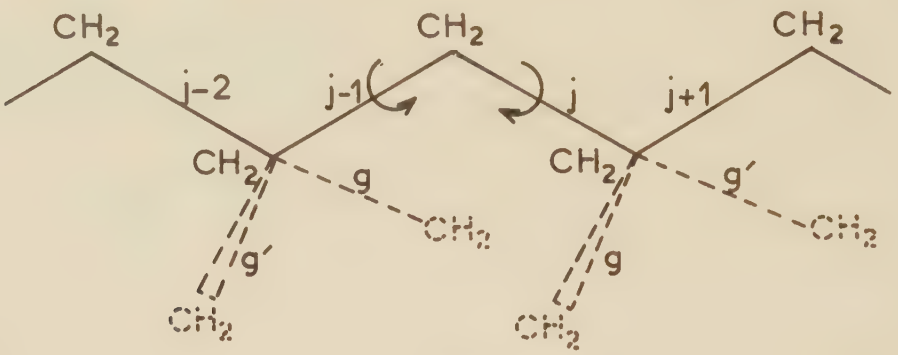


Figure 11

(voir figure 11) nous sommes amenés à considérer les interactions entre deux groupes CH_2 séparés par les trois liaisons j-1, j et j+1 au plus, les interactions à plus longue distance devenant négligeables (57) (18).

Nous attribuerons un poids statistique σ par rapport à la forme trans à ces états de rotation. L'adoption d'états de rotation gauches autour de deux liaisons consécutives j-1 et j conduit à envisager des interactions entre deux groupes CH_2 éloignés par quatre liaisons du squelette. En effet, si les rotations gauches sont de signes contraires il apparait des conformations gg' ou g'g. La notation gg' signifie que l'angle de rotation interne autour de la liaison j est fixée dans la position g' lorsque celui correspondant à la liaison j-1 a été préalablement choisi dans l'état g. Pour de telles séquences les groupes CH_2 considérés se situent d'un même côté du plan défini par les liaisons j-1 et j autour desquelles s'effectuent ces rotations (voir figure 11) et les répulsions stériques deviennent alors importantes. Par suite, un poids statistique $\omega << 1$ tiendra compte de ces interactions.

Dans le cas où les rotations sont de même signe, soit gg ou g'g', les deux groupes méthyléniques se placent de part et d'autre du plan constitué par les liaisons j-1 et j (voir figure 11) et à une distance suffisante (18) pour que l'on puisse supposer l'absence d'interactions fortes. Un poids statistique de 1 sera alors attribué à de tels états de rotations. Nous devons aussi remarquer que si l'état de rotation autour de la liaison j-1 est g ou g', les conséquences qui en

découlent avec les groupes CH_2 voisins ont été prises en considération lors de la précédente étape de l'analyse (voir équation (34)). Les séquences gt et g't devront être alors affectées d'un poids statistique de 1 comme pour la séquence tt. Dans ces conditions, et compte tenu de la régularité de la chaîne, la matrice de poids statistique relative à la j^{eme} liaison de la molécule avec $2<j<n$ prend la forme suivante : (56) (58) (64)

$$\underline{U} = \begin{vmatrix} u_{tt} & u_{tg} & u_{tg'} \\ u_{gt} & u_{gg} & u_{gg'} \\ u_{g't} & u_{g'g} & u_{g'g'} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{vmatrix} \qquad (49)$$

où les lignes et les colonnes sont indexées dans l'ordre t, g, g'.

Pour j = 2 la matrice $\underline{U}_2$ peut être représentée sous forme diagonale comme cela a déjà été indiqué, soit :

$$\underline{U}_2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{vmatrix} \qquad (50)$$

et $\underline{U}_1$ est la matrice unité d'ordre 3.

b - Modèle à cinq puits de potentiels -

Dans ce modèle cinq valeurs minimales au lieu de trois apparaissent dans la fonction d'énergie potentielle de rotation interne. Les positions de ces puits correspondent très sensiblement aux angles suivants : (58) (60) ϕ = 0, + 80, + 115, - 115, et - 80° et respectivement aux conformations t, g^{*}, g, g' et g'^{*}.

La matrice de poids statistiques correspondante relative à la j^{eme} liaison de la chaîne avec $2<j<n$ a été définie par ABE, JERNIGAN et FLORY (58). Elle s'écrit

$$\underline{U} = \begin{vmatrix} u_{tt} & u_{tg^*} & u_{tg} & u_{tg'} & u_{tg'^*} \\ u_{g^*t} & u_{g^*g^*} & u_{g^*g} & u_{g^*g'} & u_{g^*g'^*} \\ u_{gt} & u_{gg^*} & u_{gg} & u_{gg'} & u_{gg'^*} \\ u_{g't} & u_{g'g^*} & u_{g'g} & u_{g'g'} & u_{g'g'^*} \\ u_{g'^*t} & u_{g'^*g^*} & u_{g'^*g} & u_{g'^*g'} & u_{g'^*g'^*} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & \sigma^* & \sigma & \sigma & \sigma^* \\ 1 & \sigma^* & \sigma & \sigma\omega^* & 0 \\ 1 & \sigma^* & \sigma & 0 & \sigma^*\omega^* \\ 1 & \sigma^*\omega^* & 0 & \sigma & \sigma^* \\ 1 & 0 & \sigma\omega^* & \sigma & \sigma^* \end{vmatrix} \qquad (51)$$

où les lignes et les colonnes sont indexées dans l'ordre t, g^*, g, g', g'^*.
Pour j = 2

$$\underline{U}_2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma^* \end{vmatrix} \qquad (52)$$

et $\underline{U}_1$ est la matrice unité d'ordre cinq. Dans l'équation (51) le poids statistique σ a la même signification que précédemment ; σ^* représente un poids statistique analogue à σ mais relatif aux états de rotations g^* ou g'^*, enfin ω^* est un facteur semblable à ω et correspondant à un état g^* ou g'^* qui suit ou qui précède un état g' ou g de signe contraire. Les séquences gg', g'g, gg'^* ainsi que g'^*g^* ont été affectées d'un poids statistique nul compte tenu des interactions importantes qui interviennent dans ces conformations (58).

2 - *Généralisation à des corrélations d'ordre supérieur*

D'une manière générale l'énergie potentielle associée à la rotation interne d'une liaison donnée de la chaîne dépend des angles de rotation interne des liaisons voisines. Le traitement développé dans le paragraphe précédent tient compte explicitement de la dépendance de chaque angle de rotation interne avec celui attaché à la première liaison voisine. Nous allons, très schématiquement, généraliser cette méthode au cas où chaque angle de rotation interne est corrélé avec ceux associés aux deux plus proches liaisons voisines. (Ceci revient à considérer dans la figure 10 des interactions entre groupes d'atomes séparés par trois, quatre et cinq liaisons du squelette de la molécule).

Ainsi la probabilité d'obtenir une conformation donnée de la molécule devient proportionnelle à

$$P = u_2(\phi_2)\, u_3(\phi_2,\phi_3)\, u_4(\phi_2,\phi_3,\phi_4)\, u_5(\phi_3,\phi_4,\phi_5)\ldots u_{n-1}(\phi_{n-3}, \phi_{n-2}, \phi_{n-1}) \qquad (53)$$

et d'une manière générale le poids statistique $u_j(\phi_{j-2},\phi_{j-1},\phi_j)$ affecté à la liaison j est une fonction de trois variables. L'angle ϕ_j est en effet corrélé aux angles ϕ_{j-2} et ϕ_{j-1} qui caractérisent les rotations internes autour des liaisons j-2 et j-1, les deux plus proches voisines de la liaison j.

Les diverses valeurs du poids statistique $u_j(\phi_{j-2}, \phi_{j-1}, \phi_j)$ peuvent être encore représentées dans une matrice carrée $\underline{U}_j$ dont les lignes correspondent à tous les couples de valeurs des angles ϕ_{j-2} et ϕ_{j-1} et les colonnes aux couples de valeurs de ϕ_{j-1} et ϕ_j. Cette matrice est (44) d'ordre $m^2 \times m^2$. Une conséquence de sa définition est qu'elle doit contenir un grand nombre de 0, étant donné

que toutes les places pour lesquelles il est requis que ϕ_{j-1} occupe simultanément deux valeurs différentes, auront un poids statistique nul. Ainsi parmi les m^4 éléments de cette matrice il en existe seulement m^3 de non nuls.

Si pour des raisons de simplification d'écriture on pose pour les valeurs 1, 2 et m, par exemple, des angles de rotations internes

$$u_j\ (\phi^{(1)}_{j-2},\ \phi^{(2)}_{j-1},\ \phi^{(m)}_{j}) = u_{12\,m}$$

il vient :

$$\underline{U} = \begin{vmatrix} u_{111} & 0\cdots0 & u_{211} & 0\cdots0\cdots u_{m11}\cdots0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_{11m} & 0\cdots0 & u_{21m} & 0\cdots0\cdots u_{m1m}\cdots0 \\ 0 & u_{121}\cdots0 & 0 & u_{221}\cdots0\cdots0\ u_{m21}\cdots0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & u_{12m}\cdots0 & 0 & u_{22m}\cdots0\cdots0\ u_{m2m}\cdots0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0\cdots\cdots u_{1m1} & 0\cdots\cdots u_{2m1}\cdots0\cdots\cdots u_{mm1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0\cdots\cdots u_{1mm} & 0\cdots\cdots u_{2mm}\cdots0\cdots\cdots u_{mmm} \end{vmatrix} . \qquad (54)$$

Compte tenu de ces définitions la somme d'états Z de la chaîne peut encore s'exprimer sous une forme analogue à celle de l'équation (37). De même la valeur moyenne d'un produit de matrice $\underline{T} \times \underline{T}$ se calcule selon la même méthode que précédemment. Les matrices $\underline{U} \times \underline{E}_9$, toujours définies par l'équation (45), sont alors d'ordre $9m^2 \times 9m^2$ ainsi que les matrices $\|\underline{T} \times \underline{T}\|$ avec lesquelles elles sont combinées. En ce qui concerne ces dernières matrices il faut remarquer que puisque seules m valeurs différentes sont possibles pour la matrice $\underline{T} \times \underline{T}$ celle-ci doit apparaître m fois avec la même valeur le long de la diagonale principale. Soit

$$\|\underline{T} \times \underline{T}\| = \text{diag.} \left[(\underline{T}^{(1)} \times \underline{T}^{(1)})_1 \ldots (\underline{T}^{(1)} \times \underline{T}^{(1)})_m, (\underline{T}^{(2)} \times \underline{T}^{(2)})_1 \ldots (\underline{T}^{(2)} \times \underline{T}^{(2)})_m \ldots \right.$$

$$\left. \ldots (\underline{T}^{(m)} \times \underline{T}^{(m)})_1 \ldots (\underline{T}^{(m)} \times \underline{T}^{(m)})_m \right] . \qquad (55)$$

Dans l'expression donnant $\langle\gamma^2\rangle$ les matrices $\underline{H}$, définies par l'équation (48) sont alors d'ordre $11\,m^2 \times 11\,m^2$. (Ainsi par exemple pour le modèle à trois puits de potentiel m = 3 elles sont d'ordre 99). Par extension de cette méthode on voit que pour tenir compte des corrélations de rotations internes entre les r^{eme} plus

proches liaisons voisines il est nécessaire de construire une matière U d'ordre $m^r \times m^r$ possédant m^{r+1} éléments non nuls parmi les m^{2r} au total. Dans ce cas les matrices H sont d'ordre 11 $m^r \times$ 11 m^r.

RESULTATS NUMERIQUES ET COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE

Dans les calculs qui vont suivre nous avons supposé tous les angles de valence tétraédriques (en particulier $\pi-\theta = 109°28'$). Dans ces conditions il n'intervient qu'un seul paramètre d'anisotropie optique Γ que nous avons choisi égal à $0,87 \pm 0,02$ $\mathring{A}^3$ (11) (48) en accord avec des déterminations antérieures. Dans toute cette partie les calculs seront effectués à l'aide de la relation (47) c'est-à-dire en ne tenant compte uniquement que des corrélations de rotations internes entre liaisons immédiatement voisines :

a - Modèles à trois puits de potentiels -

Les angles de rotation interne généralement adoptés correspondent à $\phi = 0, +120$ et $-120°$. Cependant BARTELL et KOHL (63) puis BONHAM et BARTELL (62) ont localisé les positions gauches respectivement à $119 \pm 3°$ et $117° \pm 8°$ par diffraction électronique d'alcanes gazeux. KUCHITSU (61) ainsi que ABE, JERNIGAN et FLORY (58) indiquent pour ces mêmes positions un angle de 112,5° avec des précisions respectives de 1 et 3°. C'est pourquoi les calculs ont été effectués avec $\phi = 0$ et $\pm 120°$ puis 0 et $\pm 112,5°$ afin d'analyser l'effet maximal produit par de tels déplacements d'angles sur l'anisotropie optique moléculaire moyenne.

Les énergies de rotation interne utilisées sont : $-RT\ell n\sigma = \Delta E_\sigma^{\ddagger} = 600$ cal.mole^{-1} (11) (65) et $-RT\ell n\,\sigma\omega = \Delta E_\sigma + \Delta E_\omega = 2500$ cal.mole^{-1} (56). Soit à 25°C $\sigma = 0,36328$ et $\sigma\omega = 0,014708$, R étant la constante des gaz parfaits, T la température absolue et ℓn représentant le logarithme néperien.

Le cas où les conformations gg' et g'g sont exclues a été aussi envisagé : ceci se traduit par un poids statistique $\sigma\omega$ nul dans l'équation (49). Nous avons précisé sur la fig. (12) (revoir aussi les fig. 10 et 11) les diverses énergies d'interactions ΔE_σ et ΔE_ω entre groupes d'atomes respectivement séparés par trois et quatre liaisons du squelette de la molécule et qui interviennent dans le calcul de l'anisotropie optique moléculaire moyenne.

---

‡ Dans la notation utilisée au cours de la première partie, ΔE_σ correspond à ΔE_{CC} (CH_2, CH_2) quant à l'énergie ΔE_ω celle-ci n'avait pas été définie.

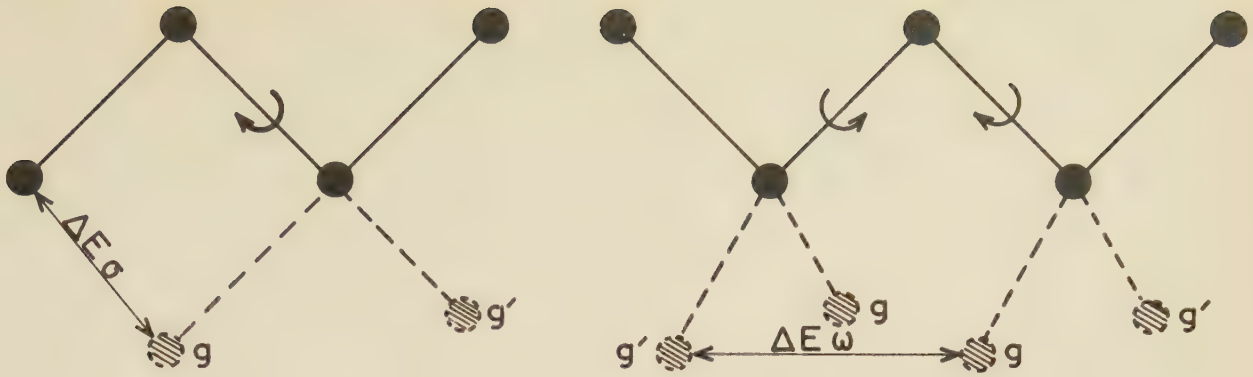


Figure 12 ● Groupe méthylène.

On doit noter qu'en ce qui concerne l'énergie ΔE_ω les groupes CH_2 interréagissants étants situés à 2,69 Å l'un de l'autre, de sévères répulsions stériques doivent apparaitre entre ces groupes d'atomes compte tenu du rayon de Van der Waals de 2,0 Å (73) du groupement méthyle. Cela se traduit naturellement par une énergie ΔE_ω très importante de 1900 cal.mole^{-1}. Le calcul matriciel de $\langle\gamma^2\rangle$ permet évidemment de tenir compte de telles interactions. Par contre, celles-ci ne peuvent être introduites dans un calcul direct du type de celui utilisé dans la première partie de ce travail. Dans un tel calcul en effet, où il est nécessaire d'énumérer tous les isomères de rotation de la molécule, une conformation à quatre liaisons gg' (ou g'g) comme celle de la fig. 12 y est représentée avec une différence d'énergie de rotation interne de 2 × 600 = 1200 cal.mole^{-1} au lieu de 2 × 600 + 1900 = 3100 cal.mole^{-1} effectivement. Aussi pour pallier l'insuffisance de la méthode on est obligé d'exclure totalement, au lieu de les pondérer, toutes les conformations qui contiennent des séquences de faibles poids statistiques comme gg' et g'g. Il est évident que cette manière de procéder n'est qu'approximative, difficilement généralisable à tous les types de molécules, et devient d'une utilisation fastidieuse pour les chaînes suffisamment longues car la programmation des résultats numériques y est extrêmement complexe.

Les valeurs théoriques de $\langle\gamma^2\rangle/\Gamma^2$ calculées à 25°C selon l'équation (47) pour différents choix de paramètres ont été portées sur le tableau VII. Nous voyons en comparant les colonnes 2 et 3 de ce tableau que les résultats

TABLEAU VII

Comparaison des valeurs théoriques de $\langle r^2 \rangle / r^2$ à 25°C pour diverses valeurs des paramètres et en fonction du nombre n de liaisons C-C dans la chaîne (tous les angles de valence sont supposés tétraédriques).

	$\langle r^2 \rangle / r^2$			
	Modèle I	Modèle I	Modèle II	Modèle III
n	Méthode directe (a)	Cette étude (b)	Cette étude (c)	Cette étude (d)
1	2	3	4	5
1	1	1	1	1
2	1,3333	1,3333	1,3333	1,3333
3	2,5448	2,5445	2,5445	2,4704
4	3,3897	3,3890	3,3862	3,3048
5	4,7999	4,7987	4,7864	4,6249
6	5,8465	5,8449	5,8276	5,6455
7	7,2752	7,2730	7,2426	6,9813
8	8,4201	8,4174	8,3804	8,0939
9	9,8297	9,8264	9,7748	9,4137
10	11,026	11,022	10,963	10,574
11	12,411	12,407	12,333	11,874
12	13,640	13,635	13,553	13,062
13	15,004	14,998	14,901	14,346
14	16,254	16,248	16,142	15,552
15	17,602	17,595	17,475	16,823
16	18,867	18,859	18,730	18,041
17	20,202	20,194	20,051	19,303
18	21,478	21,469	21,316	20,529
19	22,805	22,795	22,629	21,785
20	24,088	24,078	23,901	23,016
21	25,408	25,397	25,208	24,268
22	26,697	26,685	26,485	25,502
23	28,012	28,000	27,788	26,752
24	29,305	29,292	29,069	27,988
25	30,617	30,604	30,368	29,236
26	31,913	31,899	31,652	30,474
27	33,222	33,208	32,949	31,720
28	34,520	34,505	34,235	32,960
29	35,828	35,812	35,530	34,204
30	37,127	37,111	36,817	35,445
31	38,434	38,417	38,111	36,689
32	39,734	39,717	39,400	37,930
33	41,040	41,022	40,693	39,174
34	42,341	42,322	41,982	40,415
35	43,646	43,627	43,274	41,658
36	44,948	44,928	44,564	42,900
37	46,252	46,232	45,856	44,143
38	47,555	47,533	47,146	45,385
39	48,859	48,837	48,438	46,628
40	50,161	50,138	49,728	47,870
41	51,465	51,442	51,019	49,113
42	52,768	52,744	52,310	50,355
43	54,071	54,047	53,601	51,598
44	55,374	55,349	54,892	52,840
45	56,678	56,652	56,183	54,083
46	57,981	57,954	57,473	55,325
47	59,284	59,257	58,765	56,568
48	60,587	60,559	60,055	57,810
49	61,891	61,862	61,346	59,053
50	63,195	63,165	62,637	60,295

(a) Référence (48) $\phi=0$, $\pm 120°$, $\sigma=0,36328$ Elimination des conformations gg' et g'g

(b) $\phi=0$, $\pm 120°$, $\sigma=0,36328$, $\sigma\omega=0$ (c) $\phi=0$, $\pm 120°$, $\sigma=0,36328$, $\sigma\omega=0,014708$

(d) $\phi=0$, $\pm 112,5°$, $\sigma=0,36328$, $\sigma\omega=0,014708$.

obtenus par la méthode d'énumération directe des conformations jusqu'à n = 50, et la méthode matricielle sont en excellent accord (modèle I). Il ne faut pas s'en étonner car l'élimination directe des conformations stériquement inacceptables, telles que gg' et g'g, ou l'attribution d'un poids statistique $\sigma\omega$ nul à ces états de rotation sont deux opérations équivalentes. La présence dans la chaîne de séquences gg' et g'g de faibles poids statistique diminue légèrement l'anisotropie optique moléculaire moyenne (modèle II). Cependant pour des chaînes relativement courtes (n < 50) l'erreur faite sur $\langle\gamma^2\rangle$ n'excède pas 1 % lorsqu'on néglige de telles conformations. L'adoption d'états de rotation gauches à 112,5° au lieu de 120°C a pour effet d'abaisser encore l'anisotropie optique moléculaire moyenne (modèle III). L'écart entre les valeurs des colonnes 4 et 5 du tableau VII est de 4 % environ. L'influence sur $\langle\gamma^2\rangle$ de faibles déviations de 1 à 2° des angles de liaisons par rapport aux angles tétraédriques dans les alcanes normaux (62) (66) sera étudiée dans un prochain mémoire.

L'anisotropie optique moléculaire moyenne est donnée avec une bonne approximation, pour les grandes valeurs de n, par la relation expérimentale :

$$\langle\gamma^2\rangle/n = 1{,}297\ \Gamma^2 \qquad (56)$$

déduite de l'équation (47), pour le modèle I de la colonne 3.

Les valeurs expérimentales de $\langle\gamma^2\rangle$ à 25°C des alcanes normaux (9) en solution dans le tétrachlorure de carbone[‡] et à l'état liquide pur sont rappelées sur le tableau VIII pour la commodité de la discussion. La précision de ces mesures est de 3 à 4 % environ. A titre de comparaison nous avons aussi reporté sur ce tableau les valeurs calculées pour le modèle I de la colonne 3 avec $\Gamma = 0{,}87\ \text{Å}^3$. On a déjà fait remarquer (11) (48) (67) que les anisotropies optiques moléculaires apparentes des alcanes liquides sont systématiquement supérieures à celles des mêmes composés étudiés en solution dans un solvant ne présentant que de faibles interactions, comme le tétrachlorure de carbone par exemple. Les écarts observés sont très supérieurs à l'erreur expérimentale. On voit également que les valeurs théoriques et expérimentales sont en bon accord pour des chaînes étudiées en solution dans le tétrachlorure de carbone, et contenant moins de 12 liaisons C-C. Cependant, JERNIGAN et FLORY (51) constatent des écarts relativement importants entre leurs valeurs calculées, pour $4 \leq n \leq 15$, et nos résultats expérimentaux obtenus dans les liquides purs. Il faut remarquer à ce sujet que ces auteurs ont effectué leurs calculs en adoptant successivement lss anisotropies optiques des liaisons C-C et C-H déterminées par DENBIGH (53) ($\Gamma = 1{,}44\ \text{Å}^3$) dans le gaz puis celles obtenues par BUNN et DAUBENY (68) ($\Gamma = 0{,}287\ \text{Å}^3$) dans le cristal ; les autres paramètres utili-

---

[‡] Parmi toutes les valeurs expérimentales celles relatives aux solutions dans le tétrachlorure de carbone sont les plus faibles.

TABLEAU VIII

Valeurs expérimentales (9) à 25°C de $\langle\gamma^2\rangle$ des alcanes normaux en solution dans le tétrachlorure de carbone et à l'état liquide pur et valeurs théoriques selon le modèle I de la colonne 3 avec $\Gamma = 0,87$ Å^3.
n est le nombre de liaisons C-C.

	$\langle\gamma^2\rangle$ en Å^6		
n	Liquide pur (a)	CCl_4 (a)	théorique
1	2	3	4
3	2,22		1,92
4	2,93	2,65	2,56
5	4,10	3,69	3,63
6	5,38	4,30	4,42
7	6,64	5,18	5,50
8	8,50	6,20	6,37
9	10,77	7,48	7,43
10	13,11	8,29	8,34
11	15,29	9,53	9,39
12	18,19	10,36	10,32
13	22,00	12,08	11,35
15	26,95	14,29	13,31
17		17,12	15,28
18		16,93	16,25
19		19,11	17,25
21		21,70	19,22
22		22,57	20,19
23		24,00	21,19

a) référence (9)

sés étant très sensiblement identiques à ceux que nous avons choisis (modèle I colonne 3).

Durant ces dernières années le paramètre d'anisotropie optique Γ a fait l'objet de nombreuses déterminations (69) (10) (70) (71) (11) (48) et les valeurs trouvées en solution (10) (70) (71) (11) (48) se situent entre 0,70 et 1,00 $\AA^3$ comme le note LE FEVRE (71) dans une récente mise au point sur cette question, BOTHOREL et ses collaborateurs (11) (48) (67) ont montré par ailleurs que la comparaison théorie expérience devait être limitée aux alcanes en solutions contenant moins de 12 liaisons C-C ; dans les autres cas un phénomène d'association serait susceptible de modifier les valeurs expérimentales de $\langle\gamma^2\rangle$. NAGAI (52) a aussi proposé une interprétation semblable de nos résultats expérimentaux. Cette première étude est basée sur le seul modèle I mais il est facile de voir que des modèles plus élaborés II et III ne donnent pas un meilleur accord entre la théorie et l'expérience même dans le cas des alcanes longs en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone. On peut encore envisager un modèle différent comportant cinq puits de potentiel.

b - Modèle à cinq puits de potentiel (modèle IV) -

Les angles de rotation interne correspondent sensiblement aux positions ϕ = 0, + 80, + 115, - 115 et - 80°. Les calculs numériques ont été effectués avec $-RT\ell n\sigma = \Delta E_\sigma$ = 600 calories $mole^{-1}$ (11) (65), $-RT\ell n\underset{\sim}{\sigma}^* = \Delta E_{\underset{\sim}{\sigma}^*}$ = 2100 calories $mole^{-1}$ (58) et $-RT\ell n\underset{\sim}{\omega}^* = \Delta E_{\underset{\sim}{\omega}^*}$ = 500 calories $mole^{-1}$ (58) ; soit respectivement à 25°C σ = 0,36328, $\underset{\sim}{\sigma}^*$ = 0,028889, $\sigma\underset{\sim}{\omega}^*$ = 0,15622 et $\underset{\sim}{\sigma}^*\underset{\sim}{\omega}^*$ = 0,012425. Les énergies $\Delta E_{\underset{\sim}{\sigma}^*}$ et $\Delta E_{\underset{\sim}{\omega}^*}$ faisant appel à des interactions du même type que celles déjà décrites dans la fig. 12, nous ne les schématiserons pas de nouveau. Les valeurs théoriques de $\langle\gamma^2\rangle/\Gamma^2$ calculées à 25°C selon ce modèle IV figurent dans le tableau IX sur lequel nous avons aussi indiqué les valeurs obtenues avec le modèle III.

Le comportement de $\langle\gamma^2\rangle$ pour les grandes valeurs de n est bien décrit par l'expression suivante :

$$\langle\gamma^2\rangle/n = 1{,}176\ \Gamma^2 \qquad (57)$$

L'examen du tableau IX montre que l'augmentation du nombre d'états de rotation interne autour des positions gauches dans le modèle IV a pour effet de diminuer encore, par rapport aux modèles précédents l'anisotropie optique moléculaire théorique. Cette situation apparait clairement sur la figure 13 où nous avons porté les rapports $\langle\gamma^2_n\rangle/\langle\gamma^2_4\rangle$ en fonction de n pour les divers modèles envisagés ainsi que les rapports expérimentaux relatifs au tétrachlorure de carbone et au liquide pur. L'influence sur l'anisotropie optique

TABLEAU IX

Comparaison des valeurs théoriques de $\langle\gamma^2\rangle/\Gamma^2$ à 25°C selon les modèles à trois (modèle III) et cinq puits de potentiel (modèle IV) en fonction du nombre n de liaisons C-C dans la chaîne (tous les angles de valence sont supposés tétraédriques).

$\langle\gamma^2\rangle/\Gamma^2$					
n	Modèle III	Modèle IV	n	Modèle III	Modèle IV
1	2	3	4	5	6
1	1	1	13	14,346	13,884
2	1,3333	1.3333	14	15,552	15,043
3	2,4704	2,4402	15	16,823	16,262
4	3,3048	3,2550	16	18,041	17,432
5	4,6249	4,5330	17	19,303	18,641
6	5,6455	5,5217	18	20,529	19,818
7	6,9813	6,8074	19	21,785	21,022
8	8,0939	7,8811	20	23,016	22,204
9	9,4137	9,1477	21	24,268	23,404
10	10,574	10,265	22	25,502	24,589
11	11,874	11,511	23	26,752	25,786
12	13,062	12,654			

moléculaire moyenne du choix du facteur Γ^2 se trouve ainsi éliminée. On constate que l'augmentation relative de $\langle\gamma^2\rangle$ en fonction de n pour toutes les valeurs expérimentales est plus forte que celle des différents modèles étudiés. Ce n'est donc pas en raffinant le modèle choisi qu'on peut espérer rendre compte de l'expérience. Un phénomène d'association entre chaînes voisines et parallèles dans les alcanes liquides permettrait par contre d'expliquer les faits expérimentaux. Cette stabilisation préférentielle pourrait être due à de fortes interactions de Van der Waals entre les chaînes considérées (67). Notons à ce sujet que pour une molécule d'alcane sous forme "zig-zag" la direction de polarisabilité maximale se situe le long de l'axe de la chaîne. Cet ordre à courte distance apparaitrait aussi dans les solutions diluées d'alcanes suffisamment longs ce qui permettrait d'expliquer le désaccord entre les valeurs théoriques et expérimentales de $\langle\gamma^2\rangle$ des alcanes en solution lorsque le nombre de liaisons C-C devient supérieur à 12.

CONCLUSION

Le calcul de l'anisotropie optique moléculaire moyenne $\langle\gamma^2\rangle$ d'alcanes normaux a été effectué selon la théorie des isomères de rotation et compte tenu de l'interdépendance entre les angles de rotations internes de liaisons immédiatement voisines. Ce calcul est valable sans approximation quelle que soit la longueur de la chaîne, la forme (symétrique ou non), et le nombre de puits de potentiel de la fonction d'énergie potentielle associée à la rotation interne de chacune des liaisons du squelette de la molécule. Il est de plus généralisable au cas d'interactions d'ordre plus élevé. Dans cette étude cependant seules les forces intramoléculaires ont été prises en considération. L'effet des forces intermoléculaires pourrait néanmoins être approximativement inclus en considérant que les éléments des matrices d'interaction $\underline{U}$ (voir équation 36) dépendent de l'environnement de la molécule.

Au cours des applications numériques[‡] nous avons adopté successivement le modèle classique de potentiel tripériodique de rotation interne lié à chacune des liaisons C-C de la chaîne, puis un modèle plus élaboré comportant cinq puits de potentiel. Ces modèles ne peuvent cependant pas rendre compte en totalité des anisotropies optiques moléculaires moyennes des alcanes normaux liquides et en solution. L'existence d'un ordre à courte distance dans les alcanes liquides permettrait par contre d'expliquer les faits expérimentaux.

[‡]Les calculs numériques ont été réalisés à l'aide d'une calculatrice IBM 360 avec la collaboration de M. MARAVAL du Département de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.
A noter, d'un point de vue pratique, la conception facile des programmes de calculs numériques ; les seules opérations à effectuer étant des produits de matrices.

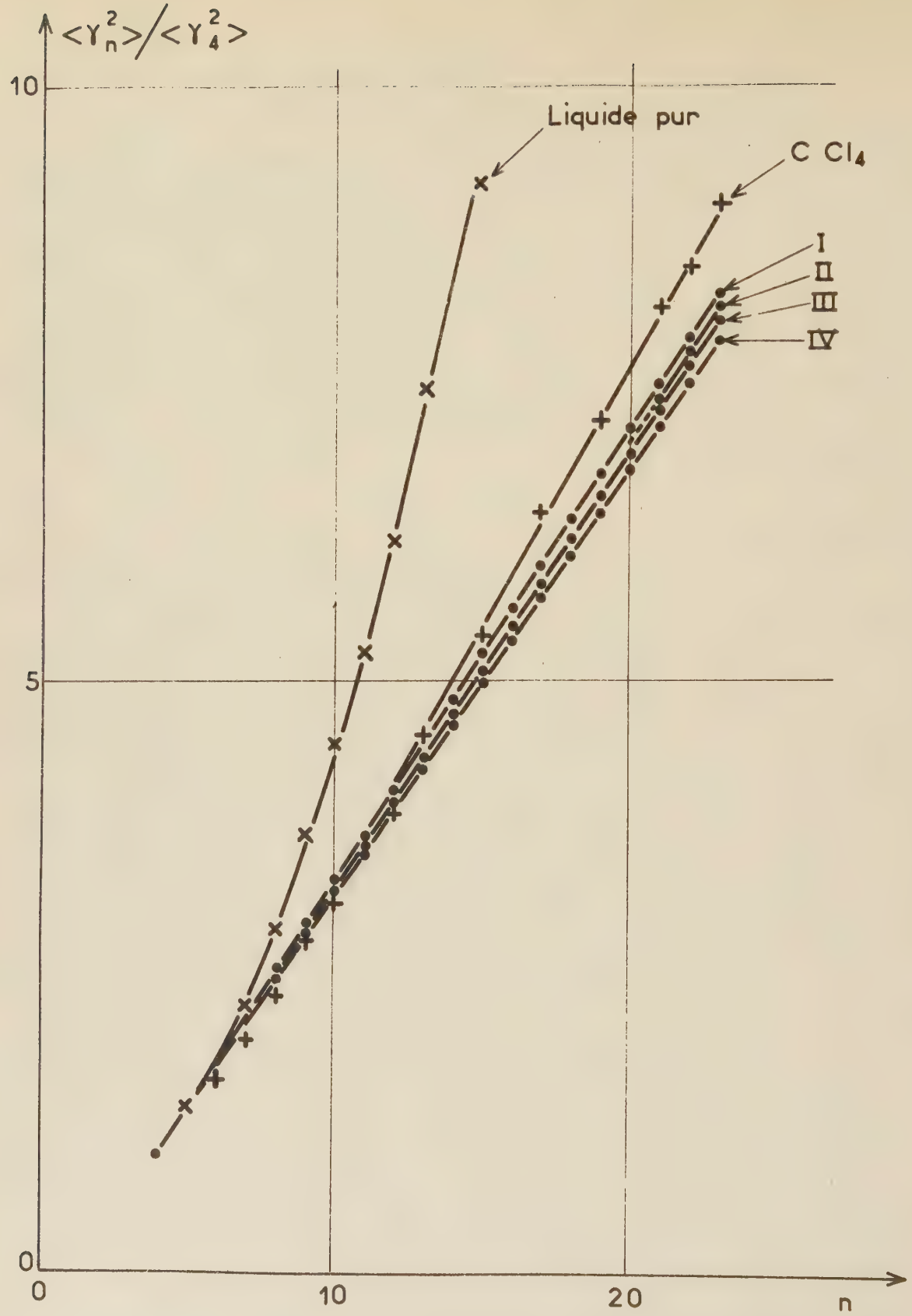


Fig. 13 Rapports $\langle \gamma_n^2 \rangle / \langle \gamma_4^2 \rangle$ théoriques et expérimentaux en fonction de n.

Troisième Partie

APPLICATION DE LA METHODE MATRICIELLE A L'ETUDE DES CONFORMATIONS DES POLYOXYETHYLENES

ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE MOYENNE DE POLYOXYETHYLENES

-:-:-:-:-:-

INTRODUCTION

Nous nous proposons dans ce travail d'étendre le procédé de calcul statistique utilisé au cours de la seconde partie à un nouveau traitement, plus complet, de l'anisotropie optique moléculaire moyenne des polyoxyéthylènes.

Parmi ces composés de formule générale RO $(CH_2\ CH_2O)_p$R nous étudierons les polyoxyéthylènes diméthoxylés (POED)(R=CH_3) dont le degré de polymérisation p varie de 1 à 4 ; et parmi les polyoxyéthylènes glycols (POEG)(R=H) le mono et pentaéthylène glycol.

SOMME D'ETATS ET MATRICES DE POIDS STATISTIQUES

On admet généralement (15) (16) que dans les polyoxyéthylènes l'angle ϕ caractérisant l'état de rotation interne d'une liaison donnée du squelette peut adopter trois valeurs (ici m = 3) correspondant très sensiblement aux angles : 0, + 120 et - 120° et respectivement aux positions trans t et gauches g et g'. La somme d'états de la chaîne est donnée par l'expression (72) (46) (voir fig. 14),

$$Z = \underline{1}_3^* \ \underline{U}_1 \ \underline{U}_2 \cdots \underline{U}_{n-1} \ \underline{1}_3 \qquad (58)$$

où

$$\underline{1}_3^* = [1\ 1\ 1] \ , \ \underline{1}_3 = \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix}$$

et

$$\underline{U}_j = \begin{vmatrix} u_j(\phi_{j-1}^{(t)}, \phi_j^{(t)}) \cdots\cdots u_j(\phi_{j-1}^{(t)}, \phi_j^{(g')}) \\ \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \\ u_j(\phi_{j-1}^{(g')}, \phi_j^{(t)}) \cdots\cdots u_j(\phi_{j-1}^{(g')}, \phi_j^{(g')}) \end{vmatrix} \qquad (59)$$

définit la matrice de l'ensemble des poids statistiques $u_j(\phi_{j-1}, \phi_j)$ relatifs à chaque couple de liaisons de la chaîne. Ainsi l'état de rotation interne autour de la liaison j, caractérisé par ϕ_j, dépend de celui de la liaison j-1 immédiatement voisine et désigné par ϕ_{j-1}. Dans cette dernière matrice d'ordre 3 × 3 les états de rotation de la liaison j-1 sont indexés suivant les lignes, ceux de la liaison j suivant les colonnes et dans l'ordre t, g, g'. La notation $u_j(\phi_{j-1}^{(t)}, \phi_j^{(g')})$ signifie que l'angle de rotation interne autour de la liaison j a été fixé dans la position g' lorsque celui correspondant à la liaison j-1 a été préalablement choisi dans l'état t. La régularité de la chaîne moléculaire permet d'associer ensemble certains groupes de matrices dans le produit de matrices $\underline{U}$ de l'équation (58). Les groupes terminaux R étant CH_3 ou H pour les deux séries homologues considérées, les liaisons 1, 2, 3 et n-1 doivent être differenciées. Par suite l'équation (58) devient (voir fig. 14) :

$$Z = \underline{1}_3^* \, \underline{U}_1 \, \underline{U}_2 \, \underline{U}_3 \, (\underline{U}_{CO} \, \underline{U}_{OC} \, \underline{U}_{CC})^{p-1} \, \underline{U}_{n-1} \, \underline{1}_3 \qquad (58')$$

où les indices CO, OC, CC se rapportent aux trois liaisons correspondantes du motif élémentaire de la molécule.

Considérons dans la chaîne une séquence de quatre liaisons consécutives dont la conformation entièrement trans sera choisie comme état de référence et arbitrairement affectée d'un poids statistique de 1. Il est habituellement supposé (28) (30) (26) que ces poids statistiques peuvent être exprimés selon la loi de Boltzmann $u = e^{-\Delta E/RT}$ où ΔE est la différence d'énergie entre la conformation envisagée et l'état de référence précédemment défini, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. Selon ces conventions des matrices de poids statistiques U_{CO}, U_{OC}, U_{CC} ont été définies par MARK et FLORY (26) (18), dans des études sur le carré moyen du moment dipolaire et de la distance entre les extrémités de chaînes de polyoxyéthylènes. Elles s'écrivent :

$$\underline{U}_{CO} = \begin{vmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{vmatrix} \qquad (60) \; ; \qquad \underline{U}_{OC} = \begin{vmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & 0 \\ 1 & 0 & \sigma \end{vmatrix}, \qquad (61)$$

$$\underline{U}_{CC} = \begin{vmatrix} 1 & \sigma' & \sigma' \\ 1 & \sigma' & \sigma'\omega \\ 1 & \sigma'\omega & \sigma' \end{vmatrix} . \qquad (62)$$

Si l'état de rotation autour de la liaison j-1 est g ou g' les conséquences qui en découlent quant aux interactions avec les groupes d'atomes voisins

ont été prises en considération lors de la précédente étape de l'analyse. En conséquence les poids statistiques des conformations gt et g't dans les trois matrices précédentes doivent être choisis égaux à 1 comme pour la séquence tt. Les interactions dépendant de ϕ_j sont en effet les mêmes dans ces deux cas. Le facteur σ dans les équations (60) et (61) correspond aux conformations tg et tg'. Il représente les interactions entre deux groupes CH_2 séparés par trois liaisons du squelette de la molécule au cours de rotations gauches autour des liaisons C-O ou O-C. De manière analogue le facteur σ' dans l'équation (62) tient compte des interactions entre deux atomes d'oxygène lorsque les rotations gauches s'effectuent autour des liaisons C-C.

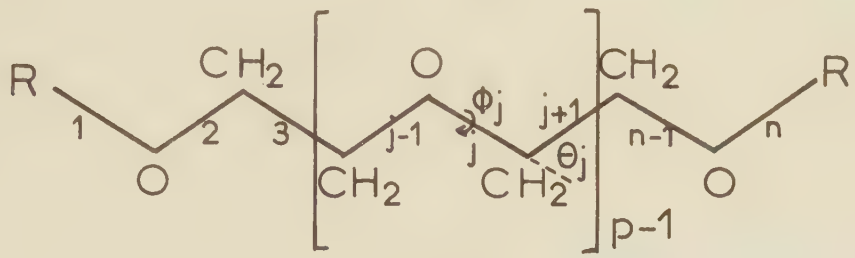


Fig. 14

Au cours de deux rotations gauches consécutives et de même signe gg ou g'g' les interactions entre groupes d'atomes éloignés de quatre liaisons peuvent être négligées du fait de la distance de ces groupes. Les poids statistiques de ces conformations sont alors les mêmes que pour tg et tg' dans chacune des trois matrices. Par bontre, deux rotations gauches de signe contraire autour des liaisons C-O-C conduisent à de fortes interactions entre groupes CH_2 séparés par quatre liaisons et situés d'un même côté du plan des liaisons autour desquelles des rotations ont lieu. Un poids statistique nul est alors attribué à de telles conformations gg' ou g'g dans l'équation (61). Une paire de rotations gauches de signe contraire autour des liaisons C-C-O et O-C-C fait apparaître des interactions entre un groupe CH_2 et un atome d'oxygène distants de quatre liaisons du squelette. Un facteur ω représentera des interactions dans les équations (60) et (62).

Reste à définir les matrices $\underline{U}_1$, $\underline{U}_2$, $\underline{U}_3$ et $\underline{U}_{n-1}$. On peut noter que la matrice $\underline{U}_1$ intervenant dans la construction de la somme d'états ainsi que dans la suite des calculs est la matrice unité $\underline{E}_3$ d'ordre 3. En ce qui concerne les P.O.E.D. les interactions avec les groupes terminaux CH_3 sont très sensiblement identiques à celles déjà décrites. Par suite :

$$\underline{U}_2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{vmatrix} \qquad (63)$$

$\underline{U}_3 = \underline{U}_{CC}$ et $\underline{U}_{n-1} = \underline{U}_{CO}$. Dans le cas des P.O.E.G. nous admettrons avec MARK et FLORY (26) que les interactions dues aux H terminaux sont faibles. C'est pourquoi un poids statistique de 1 sera alors attribué à chacun des trois états de rotation autour de la liaison 2. Quant aux états de rotation autour de la liaison 3 ils ne font intervenir selon ces hypothèses que le poids statistique σ', les interactions à plus longue distance étant négligeables. Enfin tous les poids statistiques correspondant aux états de rotation autour de la liaison n-1 seront choisis égaux à 1 selon la même approximation que précédemment. Il vient alors : $\underline{U}_2 = \underline{E}_3$,

$$\underline{U}_3 = \begin{vmatrix} 1 & \sigma' & \sigma' \\ 1 & \sigma' & \sigma' \\ 1 & \sigma' & \sigma' \end{vmatrix} , \quad (64) \qquad \underline{U}_{n-1} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} . \quad (65)$$

EXPRESSION DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE MOYENNE

Les matrices de transformation nécessaires au calcul de l'anisotropie optique moléculaire moyenne seront définies en utilisant le système de coordonnées cartésiennes de la figure 3 ; lié à chaque liaison j du squelette de la molécule (voir fig.14). Dans les polyoxyéthylènes les angles de liaisons sont sinsiblement tétraédriques (23) (73) et par suite $\theta_j = \theta = 70°32'$ quelle que soit la liaison j considérée dans la chaîne. Si l'on choisit ϕ_j nul pour la conformation trans, la transformation d'un vecteur du $(j+1)^{eme}$ système de coordonnées dans le j^{eme} s'effectue à l'aide d'une matrice de changements d'axes :

$$\underline{T}_j = \begin{vmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ \sin\theta\cos\phi_j & -\cos\theta\cos\phi_j & \sin\phi_j \\ \sin\theta\sin\phi_j & -\cos\theta\sin\phi_j & -\cos\phi_j \end{vmatrix} \qquad (66)$$

Nous savons que pour une chaîne constituée par n liaisons possédant chacune du point de vue de la polarisabilité optique une symétrie de révolution, l'anisotropie optique moléculaire γ^2 d'une configuration rigide de la molécule se réduit (72) à l'expression :

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \gamma_j \gamma_k (3\cos^2\theta^{jk} - 1) \qquad (67)$$

dans laquelle γ_j est l'anisotropie optique déjà définie de la liaison j de la chaîne, et θ^{jk} l'angle entre les liaisons j et k. Dans le cas de molécules tétraédriques certaines simplifations apparaissent (21) dans la formulation de γ^2.

Ainsi du point de vue de l'anisotropie optique une chaîne de polyoxyéthylènes (49) diméthoxylés se comporte comme si elle était uniquement constituée de liaisons C-C et C-O possédant chacune une anisotropie optique respectivement égale à $\Gamma = \gamma_{CC} - 2\,\gamma_{CH}$ et $S_{CO} = \gamma_{CO} - \gamma_{CH}$ (γ_{CC}, γ_{CO} et γ_{CH} étant les anisotropies optiques des liaisons C-C, C-O et C-H). Si l'on considère une chaîne de polyoxyéthylènes glycols, il faut faire intervenir en plus des paramètres Γ et S_{CO} l'anisotropie optique γ_{OH} de la liaison O-H (voir appendice III). Dans ces conditions et compte tenu de résultats déjà utilisés (72) (47) la valeur moyenne de l'équation (67) peut être exprimée par :

$$\langle\gamma^2\rangle = \frac{3}{2}\sum_{j=1}^{n}\gamma_j^2 - \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}\gamma_j\,\gamma_k + 3\,Z^{-1}(\underline{1}_3{}^{*}00\ldots0)\underline{H}_1\underline{H}_2\ldots\underline{H}_{n-1}\begin{vmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \underline{1}_3 \times \underline{\beta}_n \\ \underline{1}_3 \end{vmatrix} \qquad (68)$$

Dans cette relation selon qu'il s'agit de P.O.E.D. ou bien de P.O.E.G., la première et la seconde sommation s'expriment respectivement par $n_1\Gamma^2 + n_2 S^2_{CO}$ et $(n_1\Gamma + n_2 S_{CO})^2$ ou bien par $n_1\Gamma^2 + n_2 S^2_{CO} + n_3\gamma^2_{OH}$ et $(n_1\Gamma + n_2 S_{CO} + n_3\gamma_{OH})^2$; n_1, n_2 et n_3 (ici toujours égal à 2) étant les nombres de liaisons C-C, C-O et O-H de la chaîne. La matrice $\underline{H}_j$ intervenant dans le produit de matrices $\underline{H}$ est définie par

$$\underline{H}_j = \begin{vmatrix} \underline{U}_j & (\underline{U}_j \times \underline{\beta}_j{}^{*}) \,\|\underline{T} \times \underline{T}\| & \underline{0} \\ \underline{0} & (\underline{U}_j \times \underline{E}_9)\cdot\|\underline{T} \times \underline{T}\| & \underline{U}_j \times \underline{\beta}_j \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{U}_j \end{vmatrix} \qquad (69)$$

elle est d'ordre 33 × 33. Le signe $\times$ indique qu'il s'agit du produit direct des matrices considérées. $\underline{E}_9$ est la matrice unité d'ordre 9, les $\underline{0}$ sont des matrices nulles d'ordre convenable et

$$\|\underline{T} \times \underline{T}\| = \begin{vmatrix} \underline{T} \times \underline{T}\ (\phi = 0) & & \\ & \underline{T} \times \underline{T}\ (\phi = +120) & \\ & & \underline{T} \times \underline{T}\ (\phi = -120) \end{vmatrix} \qquad (70)$$

est une matrice pseudo diagonale d'ordre 27 × 27 dont les " éléments " sont les trois matrices $\underline{T} \times \underline{T}$ définies par les équations (66)&(79) et évaluées pour les trois valeurs indiquées de l'angle de rotation interne. Enfin $\underline{\beta}_j = (\underline{x} \times \underline{x})\gamma_j$ est un vecteur colonne d'ordre 9 × 1 dans lequel

$$\underline{x} = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} . \qquad (71)$$

Le vecteur ligne transposé de $\underline{\beta}$ est noté avec un astérisque. Le produit de matrice $\underline{H}$ dans l'équation (68) est multiplié à gauche par un vecteur ligne comprenant le vecteur $\underline{1}_3^*$ suivi de 30 zéros et à droite par un vecteur colonne comprenant 3 zéros suivi des vecteurs $\underline{1}_3 \times \underline{\beta}_n$ et $\underline{1}_3$. Pour des chaînes de polyoxyéthylènes ayant la structure séquencée représentée sur la figure 14, l'anisotropie optique moléculaire moyenne prend aussi la forme équivalente :

$$\langle\gamma^2\rangle = \frac{3}{2}\sum_{j=1}^{n}\gamma_j^2 - \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}\gamma_j\,\gamma_k + 3\,Z^{-1}\,(\underline{1}_3^{*}\,00\ldots 0)\cdot \underline{H}_1\,\underline{H}_2\,\underline{H}_3\,(\underline{H}_{CO}\,\underline{H}_{OC}\,\underline{H}_{CC})^{p-1}\,\underline{H}_{n-1}\begin{vmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \underline{1}_3\times\underline{\beta}_n \\ \underline{1}_3 \end{vmatrix} \qquad (68')$$

Cette relation, tout comme l'expression (68), est applicable sans approximation à des chaînes de longueur quelconque.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les anisotropies optiques moléculaires moyennes de P.O.E.D. en solution dans le cyclohexane et de P.O.E.G. en solution dans le dioxanne 1.4 ont été mesurées à 25°C par la technique de la diffusion Rayleigh dépolarisée (D.R.D.) déjà décrite dans la première partie. La précision de ces mesures est de 2 à 3 % environ et la longueur d'onde du faisceau excitateur de 5460 Å. Les valeurs obtenues figurent dans le tableau X sur lequel nous avons aussi rappelé (49) pour la commodité de la discussion les résultats relatifs au mono et diéthylène glycol diméthyl éther.

RESULTATS NUMERIQUES ET ETUDE DETAILLEE DES CONFORMATIONS DES POLYOXYETHYLENES

En accord avec des déterminations antérieures (48) (49), nous avons choisi $\Gamma = 0{,}87\ \text{Å}^3$ et $S_{CO} \simeq 1{,}00\ \text{Å}^3$. Ainsi compte tenu de l'anisotropie (10) $\gamma_{CH} = 0{,}22\ \text{Å}^3$ de la liaison C-H nous voyons que les anisotropies optiques de la liaison C-C et C-O sont respectivement égales à $1{,}31\ \text{Å}^3$ et $1{,}22\ \text{Å}^3$. Par suite, en ce qui concerne la polarisabilité optique, les liaisons C-C et C-O semblent se comporter de manière sensiblement équivalentes. Dans ces conditions

TABLEAU X - Valeurs expérimentales de $\langle\gamma^2\rangle$ à 25°C de polyoxyéthylènes diméthoxylés et de polyoxyéthylène glycols en solution.

P. O. E. D.	$\langle\gamma^2\rangle$ en $\mathring{A}^6$ cyclohexane	P.O.E.G.	$\langle\gamma^2\rangle$ en $\mathring{A}^6$ Dioxanne 1.4
Ethylène glycol diméthyl éther	4,80	Ethylène glycol	1,46
Diéthylène glycol diméthyl éther	6,85	Pentaéthylène glycol	11,35
Triéthylène glycol diméthyl éther	9,61		
Tétraéthylène glycol diméthyl éther	11,90		

nous poserons $\gamma_{OH} \simeq \gamma_{CH}$ ce qui parait une approximation raisonnable du fait de la faible anisotropie optique de ces liaisons[†].

Les divers poids statistiques figurant dans les équations (60) (61) et (62) s'expriment par

$$\sigma = e^{-\Delta E_\sigma / RT}$$

$$\sigma' = e^{-\Delta E_{\sigma'} / RT} \qquad (72)$$

$$\omega = e^{-\Delta E_\omega / RT}$$

Rappelons que $\Delta E_\sigma^{\ddagger}$ et $\Delta E_{\sigma'}$ représentent des différences d'énergie de rotation internes dues respectivement à des interactions $CH_2 \ldots CH_2$ et $O \ldots O$, ces groupes d'atomes ou ces atomes étant séparés par trois liaisons du squelette de la molécule. ΔE_ω est une différence d'énergie de rotation interne faisant intervenir des interactions $CH_2 \ldots O$ les divers atomes interréagissants étant cette fois-ci distants de quatre liaisons du squelette. Ces différentes énergies d'interaction ont été schématisées sur la figure 15. De leur grandeur et de leur signe nous pourrons déduire la conformation préférentielle adoptée par les polyoxyéthylènes en solution.

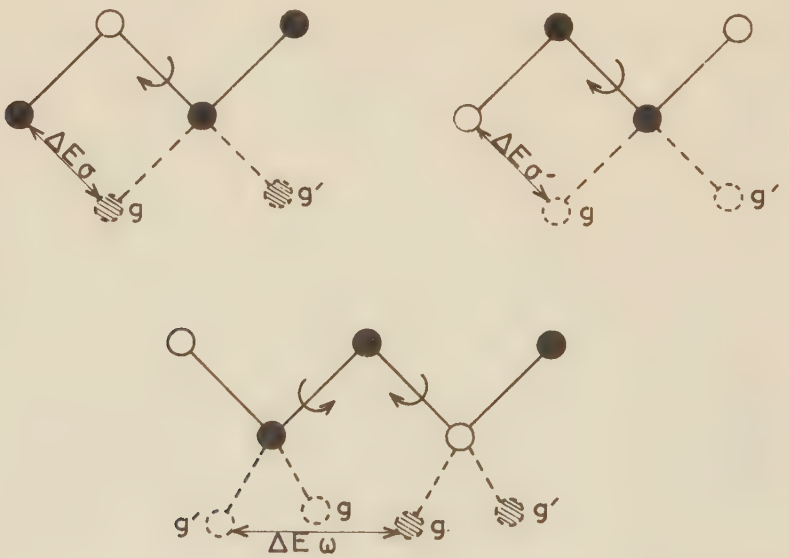


Figure 15 ● Groupe méthylène. ○ Atome d'oxygène.

[†] Des mesures d'intensité diffusée dépolarisée ont été effectuées sur l'eau au laboratoire. Elles conduisent toutes à une très faible anisotropie optique moléculaire de ce composé.

[‡] Dans la notation utilisée au cours de la première partie ΔE_σ correspond à $\Delta E_{CO}(CH_2, CH_2)$ et $\Delta E_{\sigma'}$ à $\Delta E_{CC}(O, O)$.

Si un seul type de rotation interne intervient dans un composé, la comparaison de l'anisotropie optique moléculaire expérimentale et calculée permet de déterminer la différence d'énergie de rotation interne correspondante. Ainsi de proche en proche en étudiant des composés bien choisis peut-on espérer déterminer de manière indépendante tous les paramètres énergétiques définissant la rotation interne d'une chaîne.

Dans l'éther éthylique (49) seules les conformations gg' et g'g conduisent à de fortes interactions entre les groupes CH_3 extrêmes ; la distance entre ces groupes est en effet de l'ordre 2,35 Å. Le rayon de Van der Waals du groupe méthyle étant de 2,0 Å (73) ces conformations deviennent stériquement inacceptables et doivent être exclues. C'est pourquoi le calcul de l'anisotropie optique moléculaire moyenne de l'éther éthylique ne fait intervenir qu'une seule différence d'énergie de rotation interne ΔE_σ = (1100 ± 150) cal.mole^{-1} que nous avons déterminée (49) par ailleurs.

L'éthylène glycol a été étudié dans le dioxanne 1.4 à la température de 25°C à laquelle on peut considérer que les associations moléculaires par liaisons hydrogènes sont déjà négligeables (74). L'accord entre l'anisotropie optique moléculaire expérimentale de ce composé et la valeur calculée est obtenue avec $\Delta E_{\sigma'}$ = (-250 ± 150) cal.mole^{-1}. Ce résultat est en bon accord avec la valeur de -180 cal.mole^{-1} trouvée pour cette même différence d'énergie selon des hypothèses de calcul sensiblement différentes dans l'étude des polyoxyéthylènes déjà effectuée au cours de la première partie. Nous avions en effet supposé au cours de cette étude que les empêchements de rotation étaient dus essentiellement aux interactions entre atomes les plus proches et posé qu'en première approximation l'énergie ΔE_ω concernant les interactions entre atomes éloignés par quatre liaisons du squelette de la molécule devait être nulle. Nous sommes maintenant en mesure d'évaluer cette énergie ΔE_ω dont la connaissance permet un raffinement du modèle d'interactions par rotation interne.

Avant d'aller plus loin il est alors intéressant de comparer les valeurs de $\langle\gamma^2\rangle$ des polyoxyéthylènes obtenues selon les méthodes de calcul direct et matriciel. Nous avons indiqué dans le tableau XI les valeurs calculées à 25°C, selon ces deux méthodes, pour l'anisotropie optique moléculaire moyenne de POED (R=CH_3) de degré de polymérisation compris entre 1 et 5 et en fonction de différentes valeurs de l'énergie $\Delta E_{\sigma'}$ avec ΔE_σ = 1100 cal.mole^{-1} et ΔE_ω = 0. Rappelons que dans la méthode d'énumération directe de toutes les conformations de la molécule, seules les conformations dites permises, c'est-à-dire stériquement acceptables ont été prises en considération. En comparant les colonnes 3 et 4 ainsi que 7 et 8 du tableau XI nous voyons que les résultats obtenus par la méthode directe et la méthode matricielle sont en accord satisfaisant à mieux que

TABLEAU XI - Comparaison des valeurs calculées à 25°C, selon les méthodes directe‡ et matricielle de $\langle\gamma^2\rangle$ de polyoxyéthylènes diméthoxylés ($1 \leqslant p \leqslant 5$) pour diverses valeurs de l'énergie ΔE_σ, avec $\Delta E_\sigma = 1100$ cal.mole^{-1} et $\Delta E_\omega = 0$.

p	ΔE_σ, cal.mole^{-1}	Méthode directe $\langle\gamma^2\rangle$ en Å^6	Cette étude $\langle\gamma^2\rangle$ en Å^6	p	ΔE_σ, cal.mole^{-1}	Méthode directe $\langle\gamma^2\rangle$ en Å^6	Cette étude $\langle\gamma^2\rangle$ en Å^6
1	2	3	4	5	6	7	8
1	- 500	4,5686	4,5593	4	- 500	10,377	10,407
	- 400	4,6226	4,6130		- 400	10,863	10,891
	- 300	4,6822	4,6723		- 300	11,411	11,436
	- 200	4,7475	4,7373		- 200	12,024	12,046
	- 100	4,8180	4,8076		- 100	12,703	12,723
	0	4,8935	4,8829		0	13,448	13,465
	100	4,9733	4,9626		100	14,257	14,270
	200	5,0565	5,0458		200	15,124	15,134
	300	5,1421	5,1315		300	16,042	16,049
	400	5,2290	5,2185		400	17,000	17,003
	500	5,3158	5,3057		500	17,986	17,985
2	- 500	6,3062	6,3337	5	- 500	12,391	12,429
	- 400	6,5160	6,5402		- 400	13,015	13,051
	- 300	6,7483	6,7690		- 300	13,722	13,754
	- 200	7,0031	7,0201		- 200	14,514	14,543
	- 100	7,2796	7,2929		- 100	15,396	15,421
	0	7,5764	7,5860		0	16,368	16,389
	100	7,8910	7,8970		100	17,428	17,445
	200	8,2202	8,2230		200	18,570	18,583
	300	8,5601	8,5599		300	19,787	19,796
	400	8,9063	8,9035		400	21,065	21,071
	500	9,2539	9,2488		500	22,390	22,392
3	- 500	8,3100	8,3357				
	- 400	8,6752	8,6977				
	- 300	9,0830	9,1021				
	- 200	9,5342	9,5498				
	- 100	10,028	10,040				
	0	10,564	10,573				
	100	11,139	11,143				
	200	11,747	11,748				
	300	12,383	12,380				
	400	13,037	13,031				
	500	13,702	13,693				

‡ Conformations permises.

le demi pour cent près généralement. Les faibles écarts constatés proviennent du fait que l'élimination des conformations interdites, dans le procédé de calcul direct, est effectuée selon une règle empirique. Il peut être vérifié en effet que pour une molécule courte comme l'éther éthylique dans laquelle les conformations à exclure sont discernables sans ambiguité les résultats fournis par les deux méthodes de calculs sont en accord complet comme cela peut être constaté en regardant le tableau XII.

TABLEAU XII - Comparaison des anisotropies optiques moléculaires moyennes $\langle\gamma^2\rangle$ de l'éther éthylique calculées à 25°C, selon les méthodes directe (ǂ) et matricielle, pour diverses valeurs de l'énergie ΔE_σ.

ΔE_σ en cal.mole^{-1}	Méthode directe $\langle\gamma^2\rangle$ en Å^6	Cette étude $\langle\gamma^2\rangle$ en Å^6
900	3,40644	3,40644
1000	3,53786	3,53786
1100	3,66107	3,66107
1200	3,77550	3,77550
1300	3,88083	3,88083

ǂ Conformations permises. Ces résultats figurent déjà dans le tableau III de la première partie.

Nous avons porté sur le tableau XIII les valeurs calculées de $\langle\gamma^2\rangle$ à 25°C de polyxoéthylène diméthoxylé (R =CH_3) dont le degré de polymérisation p varie de 1 à 4 et du pentaéthylène glycol (R = H, p =5) en fonction de diverses valeurs de ΔE_ω et pour des énergies ΔE_σ = 1100 cal.mole^{-1} et $\Delta E_{\sigma'}$ = -250 cal.mole^{-1}. L'examen de ce tableau XIII montre que l'anisotropie optique $\langle\gamma^2\rangle$ d'un composé donné varie assez lentement en fonction de ΔE_ω. Ainsi à une variation relativement importante de 100 à 150 calories mole^{-1} de cette énergie correspond une variation de l'anisotropie optique moléculaire moyenne de l'ordre de 1 % seulement. Il faut en effet remarquer que ΔE_ω fait intervenir des interactions du "second ordre" qui ne sont pas directement responsables de la conformation de la chaîne. Par suite $\langle\gamma^2\rangle$ doit y être moins sensible que s'il s'agissait d'interactions du "premier ordre" telles que celles qui apparaissent entre les groupes d'atomes extrêmes d'un motif à trois liaisons.

L'accord entre les anisotropies optiques moléculaires expérimentales à 25°C et les valeurs calculées du tableau XIII est obtenu pour les diverses va-

TABLEAU XIII - Valeurs calculées à 25°C de $\langle\gamma^2\rangle$ de polyoxyéthylènes diméthoxylés ($1 \leqslant p \leqslant 4$) et du pentaéthylène glycol ($p = 5$) pour diverses valeurs de l'énergie ΔE_ω avec $\Delta E_\sigma = 1100$ cal.mole^{-1} et $\Delta E_{\sigma'} = -250$ cal.mole^{-1}

p	ΔE_ω en cal.mole^{-1}	$\langle\gamma^2\rangle$ en Å^6	p	ΔE_ω en cal.mole^{-1}	$\langle\gamma^2\rangle$ en Å^6
1	- 300	4,5407	4	- 300	11,354
	- 200	4,6010		- 200	11,491
	- 100	4,6554		- 100	11,618
	0	4,7041		0	11,733
	100	4,7472		100	11,837
	200	4,7852		200	11,930
	300	4,8184		300	12,012
	400	4,8473		400	12,084
	500	4,8723		500	12,148
	600	4,8939		600	12,203
	700	4,9124		700	12,251
	800	4,9284		800	12,292
	900	4,9420		900	12,327
2	- 300	6,7318	5	- 300	10,649
	- 200	6,7903		- 200	10,778
	- 100	6,8436		- 100	10,895
	0	6,8918		0	11,001
	100	6,9349		100	11,096
	200	6,9732		200	11,180
	300	7,0070		300	11,255
	400	7,0366		400	11,320
	500	7,0625		500	11,377
	600	7,0849		600	11,427
	700	7,1043		700	11,470
	800	7,1211		800	11,507
	900	7,1355		900	11,539
3	- 300	9,0352			
	- 200	9,1377			
	- 100	9,2329			
	0	9,3205			
	100	9,4000			
	200	9,4715			
	300	9,5353			
	400	9,5917			
	500	9,6413			
	600	9,6846			
	700	9,7223			
	800	9,7549			
	900	9,7830			

TABLEAU XIV - Différences d'énergie de rotations internes dans les polyoxyéthylènes

Composés	p	ΔE_σ cal.mole^{-1}	$\Delta E_{\sigma'}$, cal.mole^{-1}	ΔE_ω cal.mole^{-1}
Ethylène glycol diméthyl éther	1	1100	- 250	270
Diéthylène glycol diméthyl éther	2	1100	- 250	- 80
Triéthylène glycol diméthyl éther	3	1100	- 250	440
Tétraéthylène glycol diméthyl éther	4	1100	- 250	170
Pentaéthylène glycol	5	1100	- 250	460
Ethylène glycol	1		- 250	

leurs de ΔE_ω rassemblées dans la dernière colonne du tableau XIV.

Ces diverses déterminations indépendantes de l'énergie ΔE_ω sont en accord satisfaisant entre elles à l'erreur expérimentale près. Nous adopterons $\Delta E_\omega = (250 \pm 300)$ cal.mole^{-1} comme valeur moyenne de l'ensemble des résultats. Ainsi cette énergie de rotation interne quoique faible ne semble cependant pas négligeable, et a pour effet de défavoriser sensiblement les états de rotations gauches de signes contraires (c'est-à-dire gg' et g'g) autour des liaisons C-C-O (voir fig. 15) et O-C-C correspondantes. Les différentes valeurs des énergies de rotation interne ΔE_σ , $\Delta E_{\sigma'}$ et ΔE_ω que nous avons trouvées sont en bonne concordance avec celles proposées par quelques autres auteurs (26) (18) (49) (38), à l'aide de techniques différentes (voir tableau XV).

TABLEAU XV - Comparaison des valeurs expérimentales des différences d'énergie de rotation interne dans les polyoxyéthylènes.

ΔE_σ cal.mole^{-1}	$\Delta E_{\sigma'}$ cal.mole^{-1}	ΔE_ω cal.mole^{-1}	Référence	Technique
1100 ± 150	-250 ± 150	250 ± 300	cette étude	D.R.D.
1100 ± 150	-180 ± 150	0 (par hypothèse)	(49)	D.R.D.
1100	-400 à -200	200 à 300	(38)	D.R.D. & Viscosité
1200 à 1700	-430 à -390	0 à 340	(18)	Viscosité
900	-400	300	(26)	M. dipolaire

A partir des énergies de rotations internes qui viennent d'être retenues, on peut connaître les conformations privilégiées qui correspondent aux divers motifs élémentaires locaux, à trois et quatre liaisons, dont la répétition constitue la chaîne moléculaire. On peut alors déduire la structure globale la plus probable pour les polyoxyéthylènes en solution. Celle-ci correspond à la succession ttgttgttg... etc, où chaque motif élémentaire à trois liaisons (C-O, O-C et C-C) de la molécule est représenté par ttg. Il est intéressant de noter que cette succession est aussi celle adoptée par cette chaîne dans sa structure cristalline (15) (16) en hélice.

CONCLUSION

Le calcul de l'anisotropie optique moléculaire moyenne $\langle\gamma^2\rangle$ de polyoxyéthylènes a été effectué selon la théorie des isomères de rotation et compte

tenu de l'interdépendance entre les angles de rotations internes de liaisons immédiatement voisines. L'interprétation‡ des résultats expérimentaux a permis de déterminer, avec une précision satisfaisante, les énergies de rotations internes qui interviennent dans les diverses conformations locales, à trois ou quatre liaisons, de la molécule. La connaissance de ces énergies d'interactions a permis de développer de manière plus détaillée et de compléter ainsi l'étude des conformations des polyoxyéthylènes en solution entreprise dans la première partie.

---

‡ Les calculs numériques ont été réalisés à l'aide d'une calculatrice IBM 360 avec la collaboration de M. MARAVAL du département de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

CONCLUSION GENERALE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Dans la première partie de ce travail nous avons étudié l'anisotropie optique moléculaire moyenne d'un certain nombre de chaînes courtes d'éthers oxydes et de polyoxyéthylènes et nous avons montré que l'on pouvait obtenir des renseignements intéressants sur la "flexibilité à l'équilibre" de ces polymères ainsi que sur leurs conformations en solution.

Au cours de la seconde partie nous avons été amené à présenter le calcul de l'anisotropie optique moléculaire moyenne $\langle\gamma^2\rangle$ de chaînes linéaires (comme les alcanes normaux) sous une forme nouvelle faisant appel à des méthodes de calcul de conception récente. Nous avons été aidé dans ce travail par certains progrès théoriques réalisés par FLORY et ses collaborateurs (1964 et 1965) dans les domaines du moment dipolaire et des dimensions moyennes des chaînes. Un tel traitement de l'anisotropie optique moléculaire moyenne permet de faire choix indépendamment de la longueur de la chaîne de modèles moléculaires beaucoup plus complets et variés que ceux que l'on pouvait espérer aborder avec le procédé de calcul direct de $\langle\gamma^2\rangle$. Ainsi l'utilisation de plusieurs de ces modèles, dans le cas des alcanes normaux, a permis d'apporter une confirmation supplémentaire à l'hypothèse déjà formulée (67) d'une association moléculaire dans les alcanes liquides ainsi que dans les solutions diluées d'alcanes suffisamment longs.

Enfin dans une dernière partie nous avons présenté un nouveau traitement de l'anisotropie optique moléculaire moyenne des polyoxyéthylènes et l'avons appliqué à la détermination de la structure de ces molécules en solution. Il ressort de l'ensemble de ces considérations et si l'on tient compte des améliorations apportées aux méthodes[‡] de calcul de $\langle\gamma^2\rangle$ que l'on peut espérer être maintenant en mesure d'aborder l'étude de molécules polyatomiques plus complexes que celles de ces premières études. Nous pensons par exemple à des polymères d'intérêt biologique comme les polypeptides ou les acides nucléiques. Nous voyons aussi l'aide importante que peut apporter la technique de la D.R.D. dans ce domaine.

[‡] Un autre traitement de l'anisotropie optique moléculaire moyenne basé sur l'utilisation de la théorie des chaînes de MARKOV vient d'être récemment effectué (76) au laboratoire.

APPENDICES I

Matrices de rotations

Il s'agit de trouver la forme de la matrice de changement d'axes $\underline{T}_j$ exprimant la transformation d'un vecteur du $(j+1)^{eme}$ système de coordonnées dans le j^{eme}.

Nous avons reproduit sur le schéma ci-contre le système de coordonnées de la figure 3 utilisé tout au long de cette étude.

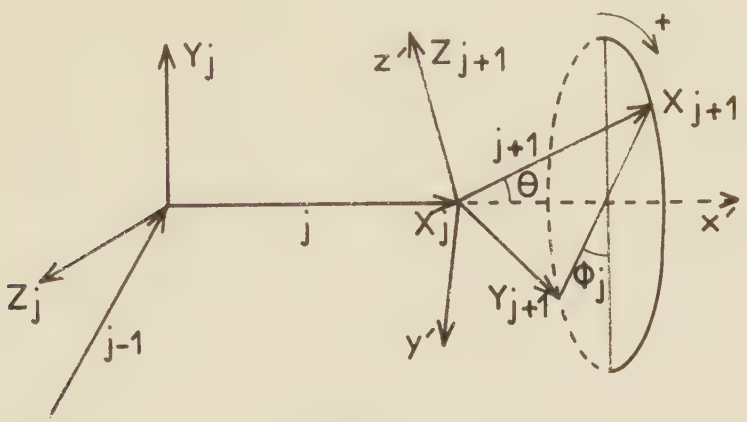


Figure 16

Une rotation d'angle θ du système de coordonnées x_{j+1}, y_{j+1}, z_{j+1} autour de z_{j+1} transforme celui-ci en x', y' et z'. Il existe entre ces deux systèmes d'axes le tableau des cosinus directeurs suivant :

	x_{j+1}	y_{j+1}	z_{j+1}
x'	cosθ	sinθ	0
y'	-sinθ	cosθ	0
z'	0	0	1

(73)

que nous représenterons par la matrice $\underline{\theta}$. Ainsi nous pouvons écrire

$$\begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} = \underline{\theta} \begin{vmatrix} x_{j+1} \\ y_{j+1} \\ z_{j+1} \end{vmatrix} \qquad (74)$$

Une nouvelle rotation d'angle $\Pi - \phi_j$ du système de coordonnées x', y', z' autour de x' amène celui-ci parallèlement à x_j, y_j et z_j. En désignant par la matrice $\underline{\Phi}$ le système de cosinus directeurs correspondants

	x'	y'	z'
x_j	1	0	0
y_j	0	$-\cos\phi_j$	$\sin\phi_j$
z_j	0	$-\sin\phi_j$	$-\cos\phi_j$

(75)

il vient alors

$$\begin{vmatrix} x_j \\ y_j \\ z_j \end{vmatrix} = \underline{\Phi} \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} = \underline{\Phi\Theta} \begin{vmatrix} x_{j+1} \\ y_{j+1} \\ z_{j+1} \end{vmatrix} = \underline{T}_j \begin{vmatrix} x_{j+1} \\ y_{j+1} \\ z_{j+1} \end{vmatrix} \qquad (76)$$

soit encore

$$\underline{x}_j = \underline{T}_j \, \underline{x}_{j+1}$$

Anisotropie optique moléculaire

La relation tensorielle $\underline{\gamma} = \underline{\alpha} - \bar{\alpha}\underline{E}_3$ dans laquelle le tenseur $\underline{\alpha}$ est symétrique (14) nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
\gamma_{XX} &= \alpha_{XX} - \bar{\alpha} \\
\gamma_{YY} &= \alpha_{YY} - \bar{\alpha} \\
\gamma_{ZZ} &= \alpha_{ZZ} - \bar{\alpha} \\
\gamma_{XY} &= \gamma_{YX} = \alpha_{XY} = \alpha_{YX} \\
\gamma_{YZ} &= \gamma_{ZY} = \alpha_{YZ} = \alpha_{ZY} \\
\gamma_{ZX} &= \gamma_{XZ} = \alpha_{ZX} = \alpha_{XZ}
\end{aligned} \qquad (77)$$

L'expression selon l'équation (1) de l'anisotropie optique moléculaire γ^2 en fonction des composantes du tenseur $\underline{\gamma}$ et compte tenu de la relation, trace $\underline{\gamma} = 0$ (20) devient alors :

$$\gamma^2 = \frac{3}{2}\sum_{X,Y} \gamma^2_{XY} \quad \text{ou encore}$$

$$\gamma^2 = \frac{3}{2} \ \text{trace} \ \underline{\gamma}^2 \qquad (78)$$

Nous remarquons que γ^2 est un invariant tensoriel.

APPENDICE II

Produits directs de matrices

Nous définirons (75) le produit direct de deux matrices $\underline{A}$ et $\underline{M}$ par :

$$\underline{A} \times \underline{M} = \begin{vmatrix} a_{11}\underline{M} & a_{12}\underline{M} \\ a_{21}\underline{M} & a_{22}\underline{M} \end{vmatrix} \tag{79}$$

où la matrice $\underline{A}$ est choisie ici du second ordre.

Une importante propriété des produits directs de matrices est la manière selon laquelle ils se multiplient. Ainsi les règles usuelles de la multiplication matricielle permettent de montrer que :

$$(\underline{A} \times \underline{M})\ (\underline{B} \times \underline{N}) = (\underline{AB}) \times (\underline{MN})\ , \tag{80}$$

soit en généralisant cette relation à un nombre fini de facteurs

$$(\underline{A} \times \underline{M})\ (\underline{B} \times \underline{N})\ (\underline{C} \times \underline{P})\ldots = (\underline{ABC}\ldots) \times (\underline{MNP}\ldots) \tag{80'}$$

où $\underline{A}$, $\underline{B}$, $\underline{C}$ et $\underline{M}$, $\underline{N}$, $\underline{P}$ sont des matrices de dimensions convenables pour la multiplication

APPENDICE III

Tenseur d'anisotropie optique moléculaire des polyoxyéthylènes glycols

On sait (22) (20) (54) que le tenseur $\underline{\gamma}$ d'anisotropie optique moléculaire s'obtient par sommation sur l'ensemble des liaisons j de la molécule des tenseurs d'anisotropie optique de liaisons. Dans le cas de liaisons à symétrie de révolution du point de vue de la polarisabilité optique on a (49)

$$\underline{\gamma} = \frac{1}{3} \sum_{j} \gamma_j \underline{F}_j \qquad (81)$$

où γ_j est l'anisotropie optique de la liaison j et $\underline{F}_j$ une matrice permettant d'exprimer le tenseur d'anisotropie optique de la liaison considérée dans le système d'axes de référence choisi. La matrice $\underline{F}_j$ ne dépend uniquement que de la conformation géométrique de la molécule. Nous rappellerons (49) dans le cas des polyoxyéthylènes glycols la méthode déjà utilisée pour le calcul du tenseur d'anisotropie optique moléculaire. Ainsi soit une chaîne de P.O.E.G. dans laquelle nous supposerons les angles de valence tétraédriques (23) (73) et les liaisons à symétrie de révolution. Compte tenu de l'équation (81) nous avons

$$\underline{\gamma} = \frac{1}{3} \gamma_{CC} \sum_{CC} \underline{F}_j + \frac{1}{3} \gamma_{CO} \sum_{CO} \underline{F}_j + \frac{1}{3} \gamma_{CH} \sum_{CH} \underline{F}_j + \frac{1}{3} \gamma_{OH} \sum_{OH} \underline{F}_j \qquad (82)$$

expression dans laquelle γ_{CC}, γ_{CO}, γ_{CH} et γ_{OH} sont les anisotropies optiques des liaisons correspondantes et où les sommations s'effectuent sur l'ensemble des liaisons C-C, C-O, C-H et O-H présentes dans la molécule. Les termes $\underline{F}_j$ de la somme relative aux liaisons C-H peuvent être exprimés en fonction des termes correspondants aux autres liaisons à l'aide de la relation (21) :

$$\underline{F}_k + \underline{F}_l + \underline{F}_m = - \underline{F}_j \qquad (83)$$

où j, k, l et m représentent quatre liaisons quelconques de la molécule disposées suivant un arrangement tétraédrique (voir fig. 17). Dans ces conditions il vient alors en posant $\Gamma = \gamma_{CC} - 2\,\gamma_{CH}$ et $S_{CO} = \gamma_{CO} - \gamma_{CH}$

$$\underline{\gamma} = \frac{1}{3}\,\Gamma \sum_{CC} \underline{F}_j + \frac{1}{3}\,S_{CO} \sum_{CO} \underline{F}_j + \frac{1}{3}\,\gamma_{OH} \sum_{OH} \underline{F}_j \qquad (82')$$

Figure 17

Si l'on note que la connaissance du tenseur $\underline{\gamma}$ suffit au calcul de l'anisotropie optique moléculaire γ^2 (nous avons en effet $\gamma^2 = 3/2$ trace $\underline{\gamma}^2$) la comparaison des équations (81) et (82') montre que du point de vue de l'anisotropie optique tout se passe comme si une chaîne de polyoxyéthylène glycol était composée uniquement de liaisons C-C, C-O et O-H possédant chacune une anisotropie optique respectivement égale à Γ, S_{CO} et γ_{OH}.

BIBLIOGRAPHIE

1 - A. ROUSSET et A. PACAULT - C.R. Acad. Sci. (1954) 238 1705

2 - P. BOTHOREL - Annales de Chimie (1959) 669-712

3 - W. KUHN et F. GRUN - Kolloid. Z. (1942) 101 248-71

4 - H.A. STUART et A. PETERLIN - J. Polymer Sci. (1950) 5 543-50

5 - H. BENOIT - C.R. Acad. Sci(1953) 236 687-9

6 - G. WEILL - Thèse d'état - Strasbourg (1958)

7 - Yu Ya GOTLIB, M.V. VOLKENSTEIN et E.K. BYUTNER - Doklady. Akad. Nauk SSSR (1954) 99 935

8 - M.V. VOLKENSTEIN - "Configurational statistics of polymeric chains" - Interscience Publishers, New-York 1963

9 - C. CLEMENT et P. BOTHOREL - J. Chim. phys. 1964, 61 878-83

10 - C. CLEMENT et P. BOTHOREL - J. Chim. phys. 1964, 61 1262-70

11 - P. BOTHOREL, C. CLEMENT et P. MARAVAL - C.R. Acad. Sci. 1967, 264 568-70

12 - J.J. PIAUD - J. Chim. phys. 1962, 57 215-31

13 - A. UNANUE et P. BOTHOREL - Bull. Soc. chim. 1966, 1640-3

14 - J.P. MATHIEU - "Spectres de vibrations et symétries des molécules " - Herman, Paris 1945

15 - H. TADOKORO, Y. CHATANI, M. KOBAYASHI, T. YOSHIHARA, S. MURAHASHI et K. IMADA - Rept. Progr. Polymer Phys. Japan (1963) 6 303-6

16 - H. TADOKORO, Y. CHATANI, T. YOSHIHARA, S. TAHARA et S. MURAHASHI - Makromol. Chem. (1964) 74 109-27

17 - P. MAELSTAF et M. BOUVIER - C.R. Acad. Sci. 1967, 265, 1072-5

18 - J.E. MARK et P.J. FLORY - J. amer. chem. Soc. (1965) 87 1415-22

19 - J. BOURRINET - Résultats non publiés - Diplôme d'études supérieures - Institut de Magnéto-Chimie du C.N.R.S. 33-Pessac

20 - E.V. CHALAM - Proc. Indian Acad. Sci. (1942), A15, 190-4

21 - R.P. SMITH et E.M. MORTENSEN - J. chem. phys. (1960) 32 502-7

22 - E.H.L. MEYER et G. OTTERBEIN - Physik. Z. (1931), 32 290

23 - H.J.M. BOWEN et L.E. SUTTON - "Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions" - The chemical Society, London 1958

24 - R.P. SMITH et E.M. MORTENSEN - J. chem. Phys., (1961) 35 714-21

25 - K. NAGAI - J. chem. Phys. (1959), 31 1169-74

26 - J.E. MARK et P.J. FLORY - J. amer. chem. Soc., (1966), 88 3702-7

27 - G. PLACZECK - Handbuch der Radiologie 1933, 6, (2) 274

28 - E.A. GUGGENHEIM - "Boltzman's distribution Law" - Interscience Publishers, New York 1955

29 - A. PACAULT et P. BOTHOREL - Bull. Soc. chim. 1956, 217-29
A. PACAULT - "Eléments de thermodynamique statistique" - Masson, Paris 1963

30 - W.D. GWINN et K.S. PITZER - J. chem. Phys., 1948, 16 303

31 - K.S. PITZER - Discuss. Faraday Soc., 1951, 10 66

32 - E.N. LASSETTRE et L.B. DEAN - J. chem. Phys., 1948, 16 151

33 - E.A. MASON et M.M. KREEVOY - J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 5808-14

34 - R.S. ARMSTRONG, R.J.W. LE FEVRE et J. YATES - Austral. J. Chem. 1958, 11, 147-53

35 - P. FOULANI - Thèse 3ème cycle n°513, Bordeaux 1967

36 - J.E. MARK - J. amer. chem. Soc. 1966 88, 3708-11

37 - J.E. MARK - Polymer letters, 1966, 4 825-31

38 - S. GORIN et L. MONNERIE - J. Chim. phys. 1968 65 2078-86

39 - R.A. SCOTT et H.A. SCHERAGA - J. chem. Phys., 1965, 42 2209-15

40 - P.T. NARASIMHAN et M.T. ROGERS - J. phys. Chem. 1959, 63, 1388-94

41 - E. ISING - Z. Physik (1925) 31 253

42 - S. MIZUSHIMA - "Structures of molecules and internal rotation" Academic Press, New-York, 1954

43 - T.M. BIRSHTEIN et O.B. PTITSYN - Soviet Phys. Tech. Phys (1959) 4, 954-63

44 - S. LIFSON - J. chem. Phys. (1959) 30 964-7

45 - C.A. HOEVE - J. chem. Phys. (1960) 32 888-93

46 - P.J. FLORY - Proc. Natl. Acad. Sci US (1964) 51 1060-7

47 - P.J. FLORY et R.L. JERNIGAN - J. chem. Phys. (1965) 42 3509-19

48 - P. BOTHOREL, P. MARAVAL et C. CLEMENT - C.R. Acad. Sci. (1967) 265 1068-71

49 - Voir Première Partie

50 - P.J. FLORY, V. CRESCENZI et J.E. MARK - J. amer. chem. Soc. (1964) 86, 146-52

51 - R.L. JERNIGAN et P.J.FLORY - J. chem. Phys. (1967) 47 1999-2007

52 - K. NAGAI - J. chem. Phys. (1967) 47, 4690-6

53 - K.G. DENBIGH - Trans. Faraday. Soc. (1940) 36 936

54 - R.P. SMITH - J. chem. Phys. (1966) 44 2543-7

55 - R.A. SACK - J. chem. Phys. (1956) 25 1087-08

56 - C.A. HOEVE - J. chem. Phys (1961) 35 1266-7

57 - K. NAGAI et T. ISHIKAWA - J. chem. Phys. (1962) 37 496-502

58 - A. ABE, R.L. JERNIGAN et P.J. FLORY - J. amer. chem. Soc.(1966) 88 631-9

59 - K. NAGAI - J. chem. Phys. (1963) 38 924-33

60 - R.A. SCOTT et H.A. SCHERAGA - J. chem. Phys. (1966) 44 3054-69

61 - K. KUCHITSU - J. chem. Soc. Japan (1959) 32 748

62 - R.A. BONHAM et L.S. BARTELL - J. amer. chem. Soc. (1959) 81 3491

63 - L.S. BARTELL et D.A. KOHL - J. chem. Phys. (1963) 39 3097

64 - K. NAGAI - J. chem. Phys. (1966) 45 838-46

65 - R.G. SNYDER - J. chem. Phys. (1967), 47 1316-60

66 - R.A. BONHAM, L.S. BARTELL et D.A. KOHL - J. amer. chem. Soc. (1959) 81, 4765

67 - P. BOTHOREL - J. colloïd Sci. (1968) 27 529-41
42nd National Colloïd Symposium - Chicago - Juin 1968

68 - C.W. BUNN et R.P. DAUBENY - Trans Faraday. Soc (1954) 50 1173

69 - F.R. DINTZIS et R.S. STEIN - J. chem. Phys. (1964) 40 1459

70 - A. UNANUE, C. CLEMENT et P. BOTHOREL - C.R. Acad. Sci. (1964) 258, 4757

71 - R.J.W. LE FEVRE, B.J. ORR et G.L.D. RITCHIE - J. chem. Soc. (1966) B, 273-80

72 - Voir Seconde Partie

73 - L. PAULING - "The nature of the chemical bond" Cornell University Press, New York 1949

74 - C. ROSSI et V. MAGNASCO - J. Polymer. Sci (1962) 58, 977-89

75 - M.C. PEASE - "Methods of matrix algebra" - Academic Press, New-York, London 1965 p. 322

76 - B. LEMAIRE, G. FOURCHE, F. ROGER et P. BOTHOREL - C.R. Acad. Sci. sous presse

Vu et approuvé

Bordeaux, le ..... 19..

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer

Bordeaux, le ..... 19..

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN